

Untersuchungen zur molekularen Dynamik in amorphem Eis

Vom Fachbereich Physik
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation von
Dipl.-Phys. Florian Löw
aus Limburg a. d. Lahn

Darmstadt 2013

D 17

Referent: Prof. Dr. Franz Fajara
Korreferent: Prof. Dr. Burkhard Geil

Tag der Einreichung: 16.10.2012
Tag der Prüfung: 05.11.2012

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Polyamorphismus von Wasser | 5 |
| 3 | Methoden | 13 |
| 3.1 | Quasielastische Neutronenstreuung | 13 |
| 3.2 | Deuteronen-Kernspinresonanz | 17 |
| 4 | Probenpräparation | 25 |
| 5 | Grenzen der Metastabilität amorpher Eisphasen | 29 |
| 5.1 | Thermische Stabilität | 29 |
| 5.2 | Scharfer eHDA→LDA–II Übergang | 34 |
| 5.3 | Variabilität in LDA | 37 |
| 5.4 | Graduelle Kristallisation | 38 |
| 6 | Anzeichen glasartiger Dynamik | 41 |
| 6.1 | Debye-Waller-Faktor | 41 |
| 6.2 | Prozesswechsel im Relaxationsmechanismus | 43 |
| 6.3 | Langsame Reorientierungsdynamik | 45 |
| 7 | Zusammenfassung | 53 |
| 8 | Summary | 55 |
| A | Pulsfolge und Phasenzzyklus | 57 |
| B | Details des Magnetisierungsaufbaus in HGW | 63 |
| C | Stimulierte-Echo-Experimente an eHDA | 65 |
| | Literaturverzeichnis | 67 |

Kapitel 1

Einleitung

Die Eigenschaften von Wassers sind letztendlich auf den Aufbau des Wassermoleküls und den daraus resultierenden Verkettungen, sowie Wechselwirkungen der Wassermoleküle zurückzuführen. Wasser ist die einzige chemische Verbindung auf der Erde, die in der Natur als Flüssigkeit, als Festkörper und als Gas vorkommt.

Je nach Druck und Temperatur liegt nicht-kristallines Wasser als Gas, stabile Flüssigkeit, unterkühlte Flüssigkeit oder als amorphes Eis vor. In Abbildung 1.1 sind von T. Loerting *et al.* [82] nach Modifikation der ursprünglichen Skizze von H. E. Stanley *et al.* [116] die etwaigen Druck- und Temperaturbereiche von nicht-kristallinen Wasserphasen bei Drücken unterhalb von 0,35 GPa eingetragen.

Flüssiges Wasser ist die stabile Phase oberhalb der Schmelztemperatur T_M . Obwohl flüssiges Wasser die unseren Alltag beherrschende Flüssigkeit ist, eignet es sich nicht als Modellflüssigkeit. Viele Eigenschaften unterscheiden sich deutlich von anderen Flüssigkeiten, so z. B. das Temperaturverhalten der Dichte [91]. Beim Gefrieren dehnt sich Wasser aus, während bei den meisten anderen Substanzen das Volumen abnimmt. Aber auch beim Erwärmen nimmt die Dichte von Wasser bis 4° C zu. Der Effekt ist mit 0,02% recht gering und wird durch die Ausbildung tetraedrischer Netzwerke erläutert.

Dieses Netzwerk aus über Wasserstoffbrücken gebundenen Molekülen führt sogar zu kollektiven festkörperartigen Eigenschaften oberhalb der Schmelztemperatur. Verblüffend ist der Fund zweier akustischer Geschwindigkeiten im Wasser bei 5° C mittels inelastischer Röntgenstreuung [95]. Eine Mode kann durch langsame strukturelle Reorganisation mittels Aufbrechen und Schließen von Wasserstoffbrücken erklärt werden. Die schnelle akustische Geschwindigkeit stimmt mit der im kristallinen hexa-

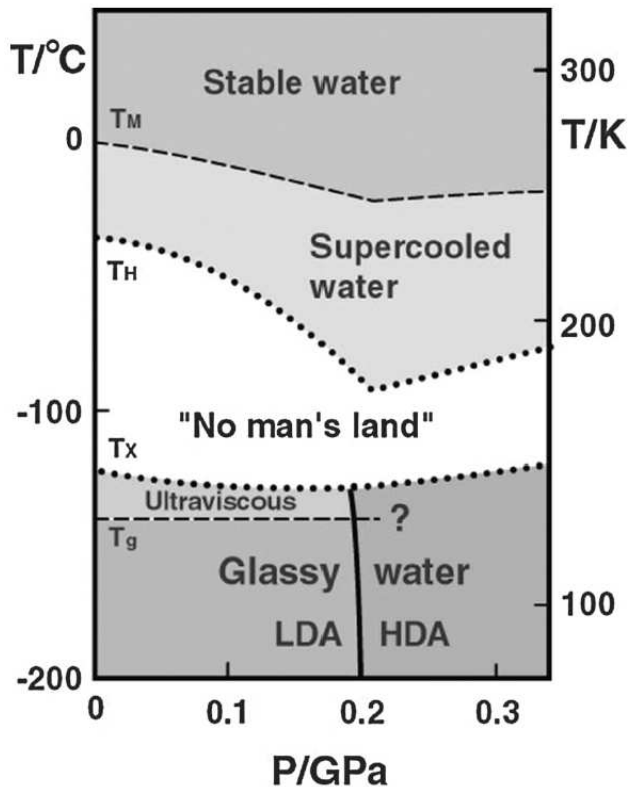


Abbildung 1.1: Skizze des „Phasendiagramms“ von nicht-kristallinem Wasser mit der Schmelztemperatur T_M , der Temperatur der homogenen Nukleation T_H , der Kristallisationstemperatur T_X und der Glasübergangstemperatur T_g (Druckabhängigkeit unklar). Entnommen aus [82].

gonalen Eis gemessenen überein und ist damit kristallartig. Dieser Befund wird durch die lokale Struktur erklärt, denn auch im flüssigem Wasser sind benachbarte Wassermoleküle tetraedrisch angeordnet, beinahe identisch zum hexagonalem Eis. Desweiteren können Diffusion und molekulare Reorientierung kaum mit den für eine Flüssigkeit typischen Freiheitsgraden der Bewegung vereinbart werden.

Bei Atmosphärendruck kann man Wasser unter Vermeidung heterogener Nukleation¹ bis 231 K, bei einem Druck von 0,2 GPa bis 181 K unterkühlen. Beim Erreichen der homogenen Nukleationstemperatur T_H kristallisiert Wasser sehr schnell zu hexagonalem Eis I_h .

Das Phasendiagramm von nicht-kristallinem Wasser würde bei T_H enden, könnte man nicht unter hohem technischen Aufwand amorphes Eis herstellen. Dieses kann sich unter bestimmten Bedingungen unterhalb der Kristallisationstemperatur T_X bilden. Oberhalb von T_X kristallisiert amorphes Eis schnell in kubisches Eis I_c . Zwischen T_H und T_X ist die Landkarte nicht-kristallinen Wassers weiss. Nur kristalline Zustände werden in diesem „Niemandland“ beobachtet.

¹Eisbildung an Wasseroberfläche, Grenzflächen des Wasserbehälters oder induziert durch Unreinheiten, die als Kristallisationskeime wirken.

Ob es sich bei den amorphen Eisphasen HDA und LDA² um Gläser von Wasser handelt, es also einen direkten thermodynamischen Zusammenhang d.h. einen reversiblen Phasenübergang zwischen flüssigem Wasser und amorphem Eis gibt [15], wird kontrovers diskutiert. Erhält man eine ultraviskose Flüssigkeit, wenn man amorphes Eis über die diskutierte Glasübergangstemperatur T_g von 136 K erhitzt? Doch die Beobachtung ultraviskoser Dynamik gestaltet sich schwierig, hat doch die stark exotherme Kristallisation bei T_X , unweit von T_g , die Tendenz einmal gestartet, rapide zu vervollständigen. Außerdem beobachtet man oft in amorphem Eis Anteile sehr kleiner Kristallite. Besteht amorphes Eis vielleicht ausschließlich aus solchen Mikrokristalliten?

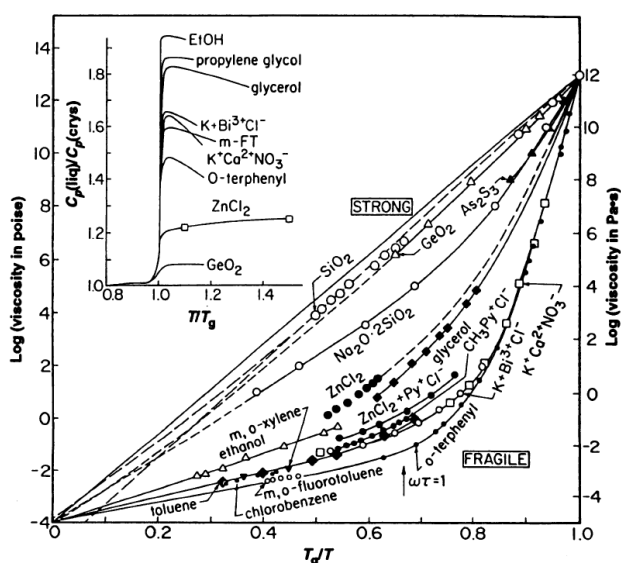


Abbildung 1.2: „Angell-Plot“: Arrhenius-Auftragung der Viskosität von glasbildenden Flüssigkeiten macht eine Einordnung der Flüssigkeiten in starke und fragile Glasbildner möglich. Die Temperaturachse ist auf die jeweilige Glasübergangstemperatur skaliert. Eingelegt ist der Sprung der Wärmekapazität C_p bei T_g . Dieser ist im Allgemeinen groß in fragilen und klein in starken Glasbildnern. Entnommen aus [6].

Um diese Frage zu klären, muss man die amorphen Eise auf Anwesenheit oder Abwesenheit von Phänomenen des Glasübergangs untersuchen. Das deutlichste Phänomen ist die starke Zunahme der Viskosität der Flüssigkeit in einem kleinen Temperaturbereich (vgl. Abb. 1.2) bis schließlich ein für Festkörper typischer Wert von $\eta = 10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ erreicht ist³ [6]. Dabei verlangsamt sich die molekulare Dynamik beim Abkühlen ohne qualitative Veränderung der Struktur. Da der Glasübergang reversibel ist, erwartet man ein entsprechend entgegengesetztes Verhalten beim Erwärmen. Substanzen, deren Viskosität eine exponentielle Abhängigkeit von der Temperatur aufweisen (z. B. SiO_2), werden als starke Glasbildner bezeichnet. Systeme mit

²hochdichtes (HDA) und niedrigdichtes (LDA) amorphes Eis.

³Dem Übergang wird die kalorische Glasübergangstemperatur assoziiert $T_g = T(\eta = 10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s})$.

einer stark nicht-exponentiellen Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur (z. B. ortho-Terphenyl) werden fragil genannt.

Bisher konnte die Temperaturabhängigkeit der Viskosität von amorphen Eis nie direkt gemessen werden. Man beschränkt sich auf Untersuchungen der Struktur, kalorimetrischer und dynamischer Eigenschaften, die viskosem Fluss zugeordnet werden können. Deren Resultate ordnen - unter Annahme des Glascharakters der amorphen Eise - LDA den starken und HDA den fragilen Glasbildnern zu [89].

In dieser Arbeit geht es darum, mittels Neutronenstreuexperimenten und Methoden der magnetischen Kernspinresonanz (NMR) Anzeichen glasartiger Dynamik, d. h. sowohl schnelle Sekundärprozesse wie langsame Strukturrelaxation, in amorphem Eis zu identifizieren. Damit baut sie auf bisherige Arbeiten in der Arbeitsgruppe auf, ergänzt sie durch experimentelle Befunde an neuartigen Proben und stellt Ergebnisse über langsame molekulare Dynamik, erhalten aus erstmals durchgeführten ^2H -Stimulierten-Echo-Messungen, vor.

Im Kapitel 2 werden verschiedene Herstellungstechniken und Kategorien von amorphem Eis, sowie zentrale vorwiegend experimentelle Befunde vorgestellt. Das Potential mit der Neutronenstreuung und der NMR einen möglichen Glasübergang im amorphen Eis zu identifizieren, wird in Kapitel 3 diskutiert. Die Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten Proben wird in Kapitel 4 detailliert dargestellt. Kapitel 5 widmet sich den thermischen Grenzen der Metastabilität der jeweiligen amorphen Phasen und deren Transformationsverhalten. Ob die gemessene molekulare und festkörperartige Dynamik im amorphem Eis als Glasübergangsphänomene interpretiert werden können, wird im Kapitel 6 diskutiert.

Kapitel 2

Polyamorphismus von Wasser

Amorphe Festkörper stellt man vorwiegend her, indem man eine Flüssigkeit unter Vermeidung der Kristallisation abkühlt. Beim Wasser gelang dies zunächst nur mittels Abscheidungen aus der Gasphase zu „amorphous solid water“ (ASW) [14]. Etwa zeitgleich mit der Entwicklung der sogenannten „Hyperquenchtechnik“ von E. Mayer [83] bei der mikrometer-große Wassertropfchen auf einer kalten Fläche zu „hyperquenched glassy water“ (HGW) abgeschreckt werden¹, stellte O. Mishima amorphes Eis durch Druckamorphisierung her [85]. Er beschreibt die Druckamorphisierung von kristallinem hexagonalem Eis I_h als „Schmelzen von Eis bei 77 K und 10 kbar“ [85]. Sein Verfahren beruht auf der Idee, amorphes Eis durch Durchschreiten der zu hohen Drücken extrapolierten Schmelzkurve von hexagonalem Eis herzustellen. Die dabei erhaltene Flüssigkeit verglase dann zu hochdichtem amorphen Eis (HDA). Damit bestehe ein thermodynamischer Zusammenhang zwischen der Flüssigkeit und dem amorphen Eis.

In der Tat weist das Diffraktogramm (vgl. Abb. 2.5), der so hergestellten und bei 77 K zu Atmosphärendruck entspannten Probe, keine für kristalline Materialien typischen scharfen Bragg-Reflexe sondern ein breites „Halo“ Beugungsmuster auf. Die Position des Peakmaximums ist im Vergleich zu ASW und HGW zu größeren Beugungswinkeln und damit der mittlere Abstand der Streuzentren zu kleineren Abständen hin verschoben. Diese kompaktere Struktur erwartet man auch, da beim Anlegen des hohen Drucks von 1 GPa bis 1,5 GPa das Material komprimiert wird und eine Dichte von $1,31 \text{ g/cm}^3$ aufweist². Das Verdichten sei die Folge der Bildung einer flüs-

¹Trotz größtem Aufwand bei der Herstellung von ASW und HGW findet man immer einen Anteil $< 1\%$ von kubischem Eis I_c in den Proben.

²Nach Entspannen zu Atmosphärendruck bei 77 K hat HDA eine Dichte von $1,17 \text{ g/cm}^3$.

sigkeitsartigen Struktur. Beim Erwärmen von HDA bei Atmosphärendruck entsteht niedrigdichtes amorphes Eis (LDA) [85, 86].

Um zwei amorphe Eise thermodynamisch in Verbindung mit flüssigem Wasser zu bringen, entwickelten P. H. Poole *et al.* ein Modell, in dem niedrigdichtes und hochdichtes amorphes Eis durch eine Phasengrenzlinie von einander getrennt sind, die in einem kritischen Punkt endet [92]. Begründet wird dies damit, dass amorphe Phasen (Gas, Flüssigkeit, Glas) ähnliche Symmetrie haben, anders als der Kristall im Vergleich zur Flüssigkeit. Übergänge zwischen diesen amorphen Phasen können wie die Flüssigkeits-Gasphasengrenzlinie in einem kritischen Punkt enden.

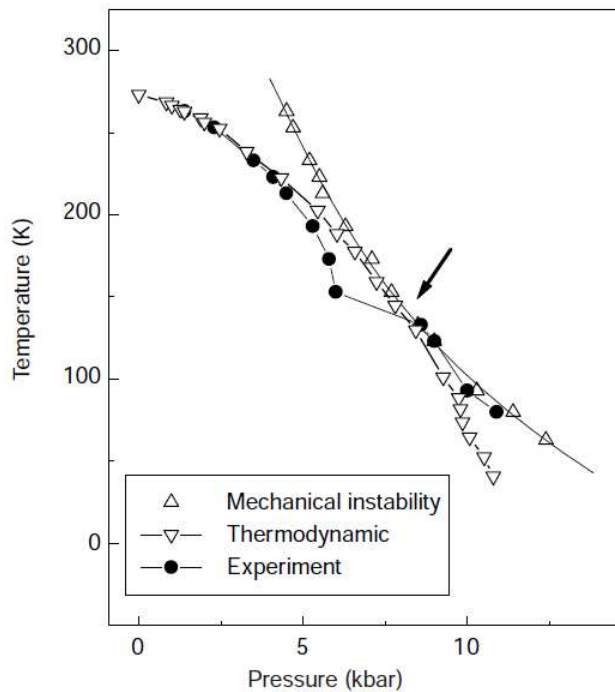


Abbildung 2.1: Experimentelles und theoretisches Phasenverhalten von hexagonalem Eis I_h aus Ref.[117]: Der Übergangsdruck der Schmelzkurve von kristallinem Eis kreuzt das thermodynamisch vorhergesagte Verhalten und hat bei tiefen Temperaturen und hohen Drücken das gleiche Druckverhalten wie mechanische Instabilitäten.

Allerdings wird der Mechanismus der Druckamorphisierung angezweifelt [117], denn nur bei hohen Temperaturen könne Eis auf Grund der großamplitudigen thermischen Bewegung der Moleküle schmelzen. Bei tiefen Temperaturen (< 160 K) dagegen könne, da die Vibrationsamplituden derart reduziert sind, die Kristallstruktur nur durch mechanische Instabilität unter Druck kollabieren [117, 118, 119]. Dieses Verhalten ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Dort sind experimentelle Resultate der Druckabhängigkeit der Schmelztemperatur, sowie theoretische Berechnungen der thermodynamischen Schmelzkurve und der mechanischen Instabilität dargestellt. Bei niedrigen Drücken und hohen Temperaturen folgen die experimentellen Daten dem thermodynamischen Schmelzen und kreuzen dann die Vorhersagen des Übergangsdrucks hin

zur mechanischen Verformung. Die Verdichtung von hexagonalem Eis erfolge somit durch Deformation der hexagonalen Kristallstruktur. Es würden interstitielle Plätze besetzt und ein Wassermolekül habe einen fünften Nachbarn auf einem Platz zwischen der ersten und zweiten Koordinationsschale [22, 118]. Es handele sich also um einen Kristall–Kristallphasenübergang, der auf Grund der kleinen Bewegungsamplituden der Wassermoleküle nur zur unvollständigen Transformation zu Eis VII (bei ≈ 4 GPa)³ [50] bzw. Eis XII (bei ≈ 20 GPa) [67, 68, 69] führe. Es handele sich bei HDA also um ein gestörtes Kristallgitter.

Auch das durch Erwärmen von HDA hergestellte LDA sei unvollständig wiedergewonnenes kristallines hexagonales Eis [118]. LDA habe auch keine direkte thermodynamische Verbindung zu flüssigem Wasser. Zudem unterscheide sich LDA auf subtile Weise von HGW, obwohl sie eine gleiche Dichte ($0,94 \text{ g/cm}^3$) haben [57]. HGW und LDA haben zwar ein identisches Halo Diffraktogramm, sie unterscheiden sich jedoch in der O–O Paarkorrelationsfunktion. Die lokale Strukturorganisation ist zwar in beiden Fällen durch die vier nächsten Nachbarmoleküle dominiert, es gebe aber Unterschiede im interstitiellen Bereich [11].

Die Hypothese der thermodynamischen Verbindung der amorphen Eise zur Flüssigkeit fand zunächst Unterstützung durch kalorimetrische Untersuchungen. In DSC-Diagrammen⁴ von z. B. niedrigdichte amorphen Eisen (Abb. 2.2) findet man unmittelbar bei Temperaturen unterhalb des starken exothermen Beitrags durch Kristallisation zu kubischem Eis I_c einen kleinen endothermen Beitrag, der einem Glas–Flüssigkeitsphasenübergang zugeordnet wird [56]. Sie ermitteln eine kalorische Glasübergangstemperatur $T_g = 136 \text{ K}$ [44] im Falle von HGW und ASW, sowie $T_g = 129 \text{ K}$ [45] bzw. $T_g = 136 \text{ K}$ [20] für LDA bei einer Heizrate von 30 K/min .

Kritiker des Glasübergangs bemängeln nicht nur die äußerst kleinen endothermen Beiträge [7, 8], sondern auch, dass man vergleichbare „Onsettemperaturen“ endothermer Prozesse und Zunahme der Wärmekapazität im Bereich von 130 K bis 150 K in kristallinen Eisphasen findet [47, 48], die durch Unordnungs-Ordnungsphasenübergangsphänomene des Wasserstoffuntergitters erklärt werden. Im Eis IV und LDA überlappen die endothermen Beiträge sogar mit dem exothermen Beitrag durch Kristallisation (vgl. Abb. 2.3). Dem Ordnungs-Unordnungsphasenübergang

³Die Gleichgewichtsphase unter diesen Druck- und Temperaturbedingungen ist eigentlich Eis VIII.

⁴Mit der „Differential Scanning Calorimetrie“ wird der Fluss thermischer Energie zwischen Probe und einer Referenz gemessen. Auf Grund der Änderung der Wärmekapazität durch Phasenübergänge und exotherme sowie endotherme Prozesse wird dieser Fluss modifiziert.

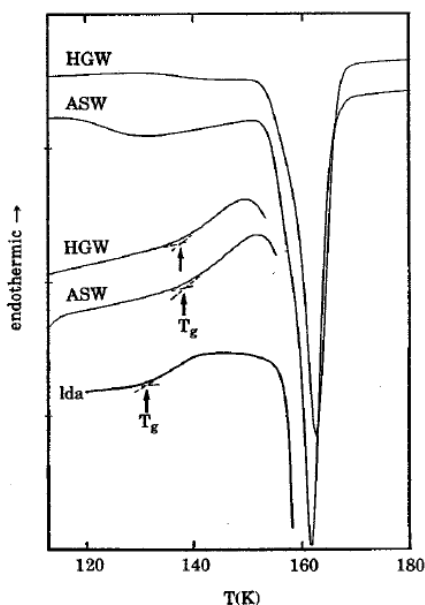


Abbildung 2.2: Die DSC-Diagramme (Heizrate 30 K/min) der niedriggedichten amorphen Eise ASW, HGW und LDA zeigen endotherme Beiträge eines Glas-Flüssigkeitsphasenübergangs und den starken exothermen Beitrag der Kristallisation zu kubischem Eis. Entnommen aus [56]

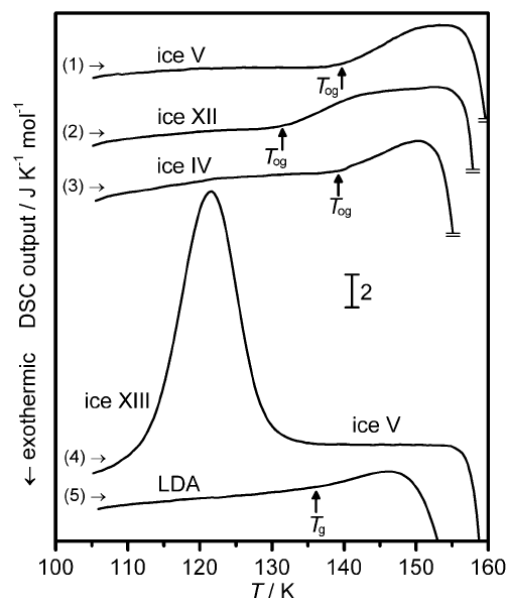


Abbildung 2.3: DSC-Diagramme (Heizrate 30 K/min) von (1) Eis V, (2) Eis XII, (3) Eis IV, (4) Eis XIII und (5) LDA. Die Proben von Eis V, XII und IV wurden nach der Komprimierung auf 77 K abgeschreckt, Eis XIII ist die einzige dotierte Probe (0,01 mol/l HCl) und wurde langsam abgekühlt. LDA wurde aus HDA hergestellt [85]. Entnommen aus [101].

des Kristalls in ein sogenanntes Orientierungsglas wird in Abbildung 2.3 eine Übergangstemperatur T_{og} zugeordnet. Mit der Entdeckung der zu Eis V protonengeordneten Phase Eis XIII und der zu Eis XII geordneten Phase XIV [98] zeigen C. G. Salzmann *et al.* dass entsprechende DSC-Beiträge in kristallinem Eis nicht beobachtet werden, sofern die protonenungeordnete Phase durch Erhitzen der geordneten Phase hergestellt wird [100]. Mit anderen Resultaten [97] sei damit die Interpretation der DSC-Resultate als Glasübergang rehabilitiert [59, 101]. Wenngleich noch ein vollständiges Bild, insbesondere auf mikroskopischer Längenskala, der defektinduzierten Reorientierungsdynamik der Wassermoleküle in sämtlichen Eisphasen fehlt.

Es gibt allerdings auch nicht viele Studien über weitere Festkörpereigenschaften der amorphen Eise. LDA wie HDA zeigen in inelastischen Röntgenstreuexperimenten longitudinale akustische Anregungen, die im Vergleich zu anderen Glas-

bildnern nur schwach verbreitert sind und somit nur in kristallinen Materialien erwartet werden [71, 111]. Dieses Resultat wird als Anzeichen hoher lokaler Ordnung sowohl im LDA wie im HDA interpretiert. Inelastische inkohärente Neutronenstreuung an LDA zeigt, dass die OH-Bindungen ein ähnliches Vibrationsspektrum wie die Bindungen im kristallinen hexagonalen Eis haben. Die Bindungsstärke ist allerdings viel schwächer im HGW und HDA [64]. Auch Ramanspektren unterstützen das Bild, dass HDA glasartiger sei als LDA und die Wassermoleküle im LDA ähnliche OH-Bindungscharakteristiken haben wie im hexagonalen Eis [60]. Die thermische Leitfähigkeit von LDA zeigt ebenfalls typisches Verhalten von Kristallen [2]. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit im HDA dagegen weicht stark davon ab und sei demnach glasartig [2]. Die dielektrische Spektroskopie ordnet das Relaxationsverhalten im LDA analog zum hexagonalen Eis als Bjerrum-Defektdiffusion in lokaler tetraedrischer Struktur ein [4, 5].

Die Entdeckung einer weiteren amorphen Eisphase VHDA⁵ mit noch höherer Dichte von $\rho = 1,25 \text{ g/cm}^3$ durch „Annealen“ von HDA bei 1,1 GPa bis auf 160 K [79] macht das Verständnis der Thermodynamik der amorphen Eisphasen nicht einfacher [65]. VHDA ähnelt zudem mit seinen sechs nächsten Nachbarn [23] und weiteren spektroskopischen Eigenschaften kristallinen Eisphasen [96], was natürlich Raum für Spekulationen gibt. Als hilfreich erwies sich der Hinweis, dass es sich bei VHDA und eben nicht bei HDA um die gequenchte hochdichte Flüssigkeit HDL handele [3, 38, 39].

Mittlerweile unterscheidet man je nach Präparationspfad im p - T -Phasendiagramm und Probengeschichte zwischen der ursprünglich von O. Mishima hergestellten hochdichten Form uHDA, relaxiertem rHDA und natürlich VHDA als eigenständigen Zustand. Deren Phasenumwandlung ins niedrigdichte amorphe Eis erfolge bei Atmosphärendruck über eine Zahl von Zwischenzuständen, bei denen es sich nicht um Mischungen aus HDA und LDA handele, gefolgt von einem Phasenübergang, der oft als „first order-like“ bezeichnet wird [41, 58, 63, 70, 72, 75, 103]. Zudem habe die Wahl des hochdichten Zustands Konsequenzen für Eigenschaften der daraus erhaltenen LDA Phase [20, 72, 119, 120, 122, 123]. Zentral ist die Entdeckung eines HDA Unterzustands, den man erhält, wenn man z. B. VHDA bis zur Phasengrenzlinie zwischen hochdichtem und niedrigdichtem amorphen Eis entspannt (eHDA)⁶ [90]. Entspannt man eHDA weiter, so transformiert es sprunghaft in niedrigdichtes LDA–II

⁵VHDA: very high density amorphous ice.

⁶eHDA: expanded high density amorphous ice.

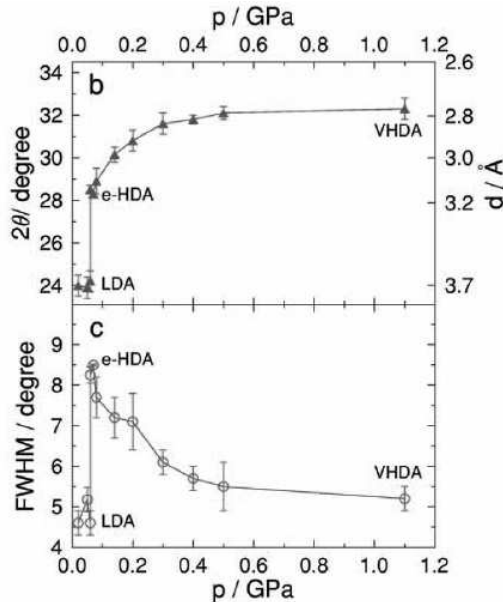


Abbildung 2.4: Position des ersten Peaks und Halbwertsbreite der Röntgendiffraktogramme von amorphen Eisen bei ausgewählten Dekompressionsdrücken. Entnommen aus [120].

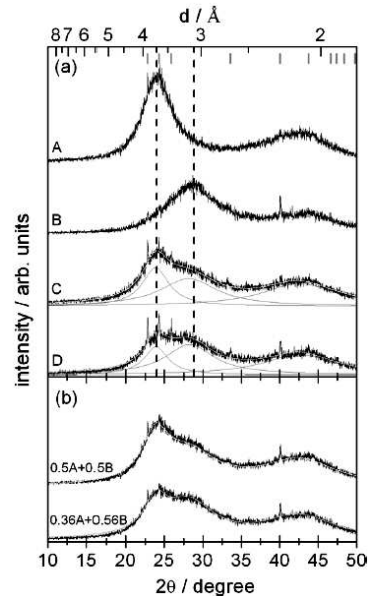


Abbildung 2.5: a) Diffraktogramme von verschiedenen Positionen (A unten, B oben, C + D Phasengrenze) einer eHDA/LDA Probe. b) Linearkombinationen der Datensätze von A und B können Datensatz C + D wiedergeben. Entnommen aus [124].

[90, 120, 124]. In Abbildung 2.4 ist dieses Verhalten dargestellt. K. Winkel *et al.* haben VHDA dekomprimiert, bei ausgewählten Dekompressionsdrücken das Probenmaterial abgeschreckt und bei 77 K von Presse in das Röntgendiffraktometer transferiert. Man kann man aus der Auftragung der Parameter der Röntgendiffraktogramme über dem Dekompressionsdruck den kontinuierlichen Übergang von VHDA ins eHDA ablesen. Bei einem Dekompressionsdruck von $\approx 0,06$ GPa ändern sich sowohl die Position des Halo-Maximums und die Halbwertsbreite sprunghaft.

Trifft man bei der Probenherstellung genau die Phasengrenzlinie, so ergibt sich eine heterogene Probe, die sowohl aus eHDA als auch aus LDA–II besteht und bei der Wiedergewinnung auseinanderbricht [124]. Die Diffraktogramme (Abb. 2.5b) von Probenmaterial an der Bruchkante lassen sich durch Linearkombination der reinen eHDA und LDA–II Anteile berechnen. Es handelt sich somit um eine Phasenmischung [124]. Dies ist typisch für einen Phasenübergang erster Ordnung.

Das LDA–II Wassermolekülnetzwerk unterscheidet sich in der Strukturorga-

| | Akronym | Herstellung | Dichte/g/cm ³ |
|------|---------|---|--------------------------|
| LDA | ASW | Dampfabscheidung [14] | 0,94 [13] |
| | HGW | Schnelles Kühlen von Wassertropfchen [83] | 0,94 [13] |
| | LDA-I | Heizen von uHDA bei $p < 0,1$ GPa bis $T = 130$ K [86, 122] | 0,94 [13] |
| | LDA-II | Dekompression von VHDA bei 140 K to $p \leq 0,05$ GPa [120, 121, 122] | 0,94 [122] |
| HDA | uHDA | Kompression von Eis I _h bei 77 K zu $p < 1,2$ GPa [85] | 1,15 [79] |
| | eHDA | Annealen von uHDA bei $0,18 \text{ GPa} \leq p \leq 0,30$ GPa auf 130 K [90] | – |
| | | Dekomprimierung von VHDA bei 140 K auf $p = 0,07$ GPa [120, 121] | 1,13 [82] |
| | | Kompression von LDA bei $130 \text{ K} \leq T \leq 140 \text{ K}$ zu $p > 0,4$ GPa [87] | – |
| | rHDA | Annealing von uHDA bei $0,3 \text{ GPa} \leq p \leq 1,9$ GPa [99] | >1,18 [82] |
| VHDA | VHDA | Annealing von uHDA bei $\leq 0,80$ GPa bis $T < 160$ K [79] | 1,26 [79] |
| | | Kompression von LDA bei $T \leq 125$ K zu $p \leq 1,2$ GPa [81] | – |
| | | Kompression von I _h bei $T \leq 130$ K zu $p \leq 1,2$ GPa [88] | – |

Tabelle 2.1: Übersicht der bulk amorphen Eisphasen mit deren Dichte bei Atmosphärendruck.

nisation von dem aus uHDA hergestellten LDA-I: die Korrelation mit den nächsten Nachbarmolekülen scheint schwächer zu sein als im LDA-I, dagegen sind die Wassermoleküle stärker mit den zweiten und dritten Nachbarn vernetzt [122]. Aus kalorimetrischen Untersuchungen wird geschlussfolgert, dass LDA-II näher am metastabilen Gleichgewicht ist als LDA-I [97, 122]. Außerdem hat LDA-II eine um ≈ 5 K höhere Kristallisationstemperatur als LDA-I [20]. Man vermutet, dass der Präparationspfad über VHDA nanokristalline Verunreinigungen im HDA und somit auch im LDA beseitigt. DSC-Resultate bestätigen die übliche Glasübergangstemperatur mit $T_g \approx 137$ K bei einer Heizrate von 30 K/min.

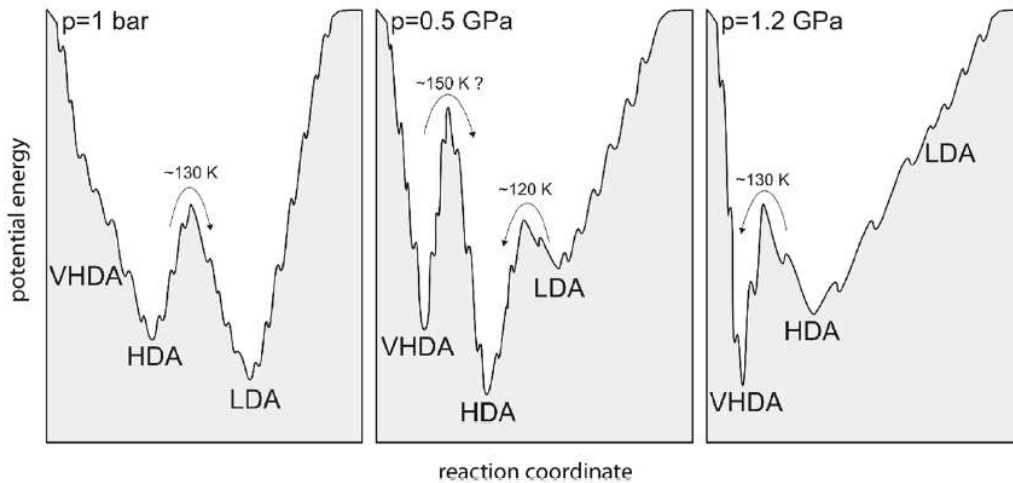


Abbildung 2.6: Schematische Zeichnung der Potentiallandschaft von amorphen Eis bei verschiedenen Drücken. Je nach angelegtem Druck, ergeben sich unterschiedliche amorphe Phasen beim Erhitzen. Entnommen aus [82].

Trotz anderer Stabilitätsbereiche handelt es sich bei LDA-II und eHDA nicht

um eine eigenständige Phasen. Loerting *et al.* empfehlen die Unterscheidung in drei Kategorien (Tabelle 2.1) [82]. Mit Schlussfolgerungen aus Dekompressionsexperimenten schlagen sie eine mit Druck verändernde Potentiallandschaft der Zustände vor (vgl. Abb. 2.6). Die Transformation von VHDA zu HDA bei Atmosphärendruck sei kontinuierlich und einem Relaxationsprozess ähnlich. LDA erreicht man aus den hochdichten Phasen indem man das Probenmaterial über ≈ 130 K erhitzt [90, 88]. Dem steht ein anderes Transformationsverhalten bei 1, 2 GPa gegenüber. Dort lassen sich LDA und HDA kontinuierlich ineinander überführen, VHDA erreicht man nur durch Erhitzen über ≈ 130 K [99]. Bei einem mittleren Druck von 0, 5 GPa dagegen müssen für alle Transformationen zu HDA Potentialbarrieren überwunden werden [80, 87].

Kapitel 3

Methoden

Für die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente sind zwei identische auf Deuteronen optimierte Kernspinresonanz-Spektrometer und das Neutronenstreuinstrument IN 13 am Institut Laue Langevin in Grenoble benutzt worden. In diesem Kapitel werden Grundlagen und instrumentelle Details der Experimente vorgestellt. Die Messverfahren der Neutronenstreuung und der NMR besitzen eine gewisse Analogie, die letztendlich darauf beruht, dass beide Methoden Phasenkorrelationsfunktionen messen. Diese Korrelationsfunktionen erlauben den direkten Zugang zu kleinamplitudiger Festkörperdynamik und langreichweitiger molekularer Dynamik, deren Parameter ein charakteristisches Temperaturverhalten in Glasbildnern besitzen. Das Potential mit diesen Methoden Anzeichen des Glasübergangs in amorphem Eis zu messen, soll auch im folgenden erläutert werden. Die Angaben zu Grundlagen der Methoden und Phänomenologie des Glasübergangs beruhen auf Lehrbüchern [1, 12, 78, 106], der Dissertation von W. Schnauss [109] und zusammenfassenden Veröffentlichungen [24, 27, 10].

3.1 Quasielastische Neutronenstreuung

Streuexperimente erlauben das Studium der Geometrie und Zeitskala von phononischer und molekularer Dynamik. Die Messdaten können letztendlich auf den dynamischen Strukturfaktor $S(\vec{Q}, \omega)$ bzw. dessen Raumzeit-Fouriertransformierte, die van Hove Korrelationsfunktion $G(\vec{r}, t)$, zurückgeführt werden. $G(\vec{r}, t)$ gibt, gemittelt über die ganze Probe, die Wahrscheinlichkeit an, ein Teilchen zum Zeitpunkt t am Ort \vec{r} zu finden, wenn dasselbe (oder ein anderes) Teilchen zum vorherigen Zeitpunkt $t = 0$ am Ort $\vec{r} = \vec{O}$ war.

$S(\vec{Q}, \omega)$ erhält man, wenn man im Streuexperiment Energie und Impuls vor (*i*) und nach (*f*) der Streuung an der Probe miteinander vergleicht:

$$\hbar\vec{Q} = \hbar(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \quad (3.1a)$$

$$\hbar\omega = E_f - E_i = \Delta E \quad (3.1b)$$

Aus der Interpretation von $S(\vec{Q}, \omega)$ kann man Informationen über Geometrie und Dynamik der Probensubstanz erhalten¹.

Da die Neutronen ein Energiespektrum nach der Boltzmannverteilung aufweisen, werden mittels eines Monochromatorkristalls nur Neutronen bestimmter Energie ausgewählt. Wellenlänge und Energie eines thermischen Neutrons hängen über die de Broglie Beziehung $E = h^2/(2m_N\lambda^2)$ miteinander zusammen. Am IN 13-Spektrometer am Institut Laue Langevin in Grenoble [54] wird mittels eines CaF_2 (422) Einkristalls unter Ausnutzung der Bragg-Streuung $n\lambda = 2d\sin\theta$ eine Neutronenenergie von 16,45 meV und der Rückwärtsstreuengeometrie eine Energieauflösung von 8 μeV erreicht². Durch Heizen des Monochromatorkristalls kann die Wellenlänge variiert und damit die Energie der einfallenden Neutronen eingestellt werden. Diese Geometrie bringt allerdings das Problem mit sich, dass Analysatorkristall und Detektor, von der Probe gesehen, sich gegenüber liegen und somit Neutronen direkt von der Probe, ohne den Umweg über den Analysator zu nehmen, in die Detektoren gestreut werden. Daher pulst man den einfallenden Neutronenstrahl mittels eines „Choppers“. Die direkt gestreuten Neutronen kommen viel früher im Detektor an als diejenigen, die über den Analysator schließlich in den Detektor gelangen. Deren Ankunftszeit wird als Detektionszeit ausgewählt.

Der Detektor registriert die gestreuten Neutronen, die in das von ihm abgedeckte Raumwinkelelement $d\Omega$ und den Energiebereich dE fallen. Der doppeltdifferentielle Wirkungsquerschnitt

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{1}{\hbar} \frac{k_f}{k_i} \left[\sigma_{koh} S_{koh}(\vec{Q}, \omega) + \sigma_{ink} S_{ink}(\vec{Q}, \omega) \right] \quad (3.2)$$

trägt die gesamte Information über die statischen und dynamischen Eigenschaften der

¹Im Falle von Neutronen liegt die Längenskala im Bereich von $1 \text{ \AA} \cdots 10^4 \text{ \AA}$ und die Zeitskala im Bereich von $10^{-12} \text{ s} \cdots 10^{-8} \text{ s}$.

²Die Energieauflösung hängt wie man durch die Ableitung der Bragg Bedingung $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta d}{d} + \text{ctg}(\theta)\Delta\theta$ für $2\theta = 180^\circ$ nicht mehr vom Öffnungswinkel $\Delta\theta$ sondern nur noch von der Qualität des Einkristalls ab.

Probe. Der kohärente Wirkungsquerschnitt σ_{koh} wichtet $S(\vec{Q}, \omega)$ mit Interferenzbeiträgen von Neutronen an verschiedenen Streuzentren³. $S_{koh}(\vec{Q}, \omega)$ enthält somit Information über kollektives Verhalten aller Streuzentren in der Probe. Während hingegen σ_{ink} Beiträge von einzelnen Streuzentren wichtet. Somit ist in $S_{ink}(\vec{Q}, \omega)$ das physikalische Individualverhalten jedes Streuzentrums enthalten.

Der kohärente und inkohärente Streufaktor sind über Fouriertransformation mit der intermediären kohärenten und inkohärenten Streufunktion verbunden.

$$S_{koh}(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int S_{koh}(\vec{Q}, t) e^{-i\omega t} dt \quad (3.3a)$$

$$S_{ink}(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int S_{ink}(\vec{Q}, t) e^{-i\omega t} dt \quad (3.3b)$$

Die intermediären Streufunktionen sind definiert als

$$S_{koh}(\vec{Q}, t) = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \langle e^{-i\vec{Q}\vec{R}_i(0)} \cdot e^{i\vec{Q}\vec{R}_j(t)} \rangle \quad (3.4a)$$

$$S_{ink}(\vec{Q}, t) = \frac{1}{N} \sum_i \langle e^{-i\vec{Q}\vec{R}_i(0)} \cdot e^{i\vec{Q}\vec{R}_i(t)} \rangle \quad (3.4b)$$

mit der Teilchenzahl N und der Position $\vec{R}_i(t)$ des i -ten Teilchens zum Zeitpunkt t . Die Klammern $\langle \rangle$ stehen für die Mittelung über die gesamte Probe, bei Pulvern für die Pulvermittelung (hier ist nur der Betrag $|\vec{Q}| = Q$ entscheidend).

Vorhersagen der Modekopplungstheorie des Glasübergangs

Die inkohärente intermediäre Streufunktion erlaubt das Studium dynamischer (aber auch relaxativer) Prozesse auf der Nanosekundenzeitskala. Zeitentwicklung und vor allem die Q -Abhängigkeit erlauben zwischen den verschiedenen Bewegungsmoden Translationsdiffusion, Rotationsdiffusion und Vibrationen der Streuzentren zu unterscheiden.

Die Modenkopplungstheorie (MCT) [12, 40] berechnet ausgehend von der Position der Teilchen die Zeitentwicklung der inkohärenten intermediären Streufunktion

³Der Wirkungsquerschnitt der Neutronen-Kern-Wechselwirkung beruht auf Mittelung der Streulängen b_j über die gesamte Probe: $\sigma_{ges} = 4\pi\langle b^2 \rangle$, $\sigma_{koh} = 4\pi\langle b \rangle^2$, $\sigma_{ink} = 4\pi(\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2)$. Je nach Kernsorte erhält man unterschiedliche Streuquerschnitte. Wasserstoff ist ein starker inkohärenter Streuer mit $\sigma_{koh} = 1,76$ barn ($\equiv 10^{-24}$ cm²), $\sigma_{ink} = 80,26$ barn und Deuterium dagegen ein kohärenter Streuer mit $\sigma_{koh} = 5,29$ barn, $\sigma_{ink} = 2,05$ barn [112].

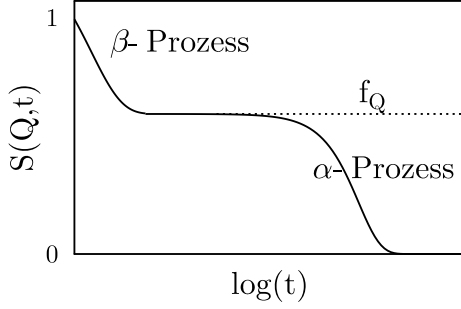


Abbildung 3.1: Skizze der inkohärenten intermediären Streufunktionen $S(Q, t)$, die unterhalb von T_c nach Vorhersagen der MCT in zwei Stufen zerfällt.

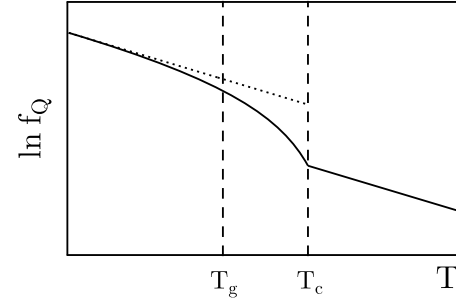


Abbildung 3.2: Skizze der Temperaturabhängigkeit des Debye-Waller-Faktors $f_Q(T)$ nach Vorhersagen der MCT.

(Abb. 3.1) und sagt einen zweistufigen Zerfall voraus: die mikroskopische Korrelation zerfällt auf ein intermediäres Plateau (β -Prozess), dessen Wert der verallgemeinerte Debye-Waller-Faktor f_Q ist. Der Mechanismus zum Verlassen des Plateaus und letztendlich zum vollständigen Verlust jeglicher Korrelation ist der α -Prozess. Für die Temperaturabhängigkeit des Plateauwerts (Abb. 3.2) sagt die MCT

$$f_Q = \begin{cases} f_0(Q, T) + h(Q) \cdot \sqrt{\frac{T_c - T}{T}} & T < T_c \\ f_0(Q, T) & T > T_c \end{cases} \quad (3.5)$$

mit der Amplitude des Sekundärprozesses $h(Q)$ und der kritischen Temperatur T_c voraus. Der Grenzwert der intermediären Streufunktion für lange Zeiten $S(Q, t \rightarrow \infty)$ ist äquivalent zur strikt elastischen Streuintensität $S(Q, \omega = 0) = f_Q(T)$ und kann leicht gemessen werden.

In harmonischen Systemen ist $f_0(Q, T) = \exp[W(Q, T)] \cdot S(Q)$, wobei W proportional zur Temperatur $W(Q, T) \propto Q^2 \cdot T$ ist. Zusätzliche Dynamik wie Sekundärprozesse sorgen für eine zusätzliche Abweichung von harmonischen Verhalten $W \propto T$. Somit erlaubt das Temperaturverhalten des Debye-Waller-Faktors die kritische Temperatur T_c zu identifizieren und so den Glasübergang zu bestätigen. Die Vorhersagen der MCT wurden in verschiedenen Systemen wie Polymeren [25, 26, 93], fragilen molekularen Glasbildnern [28], dem Wasserstoffbrückennetzwerk-Glasbildner Glyzerin [29], sowie dem starken Netzwerkglas B_2O_3 [21] bestätigt.

Solche Messungen wurden bereits an uHDA und LDA-I am Rückstreuспекrometer IN 13 am ILL durchgeführt [35, 73] und konnten keine Vorläuferprozesse des

Glasübergangs identifizieren. T_c konnte nicht erreicht werden, da das Probenmaterial vorher kristallisierte. Die hier vorgestellten Resultate von eHDA, LDA-II und HGW werden aus vergleichbaren Temperaturscans der strikt elastischen Streuintensität gewonnen. Das Probenmaterial wird bei 80 K in einen DISPLEX Kryostaten eingebaut und dann zwischen 5 K und 180 K vermessen. Die Datenverarbeitung (Berücksichtigung des Untergrunds, von Absorption und Detektorgeometrie etc.) erfolgt mit dem Programm *LAMP* [77].

3.2 Deuteronen-Kernspinresonanz

Korrelationsfunktionen sind auch mit Kernspinresonanztechniken messbar. Die in dieser Arbeit verwendete Deuteronen-NMR ist eine hervorragende Methode O-²H-Bindungsreorientierungen zu untersuchen, da die orientierungsabhängige Frequenzverschiebung ω_Q von der Quadrupolwechselwirkung des Deuterons abhängt:

$$\omega_Q = \frac{\delta}{2}(3 \cos^2 \theta - 1 - \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi) \quad (3.6)$$

wobei θ dem Winkel zwischen der O-²H-Bindungsachse und dem externen Magnetfeld entspricht, $\delta = \frac{3}{4}e^3qQ/h$ ist mit der Quadrupolkopplungskonstante e^2qQ/h der O-²H-Bindung verknüpft ⁴.

Echospektroskopie

Molekulare Dynamik, die eine zeitliche Veränderung der Bindungsorientierung $\theta(t)$ bewirkt, führt zu einer zeitabhängigen Quadrupolfrequenz $\omega_Q(t)$. Diese Frequenzänderung auf Grund der Änderung der molekularen Geometrie ist Grundlage für ²H-Festkörperechos [115] und ²H-Stimulierte Echos [34, 114]. Dabei wird die Phase φ als Zeitentwicklung der Quadrupolfrequenz ω_Q beschrieben

$$\varphi(t_1, t_2) = \int_{t_1}^{t_2} \omega_Q(t') dt' \quad (3.7)$$

⁴Die Kopplungskonstanten der O-²H-Bindung in sämtlichen Eisphasen sind typischerweise im Bereich von $e^2qQ/h = 215$ kHz. Der Anisotropieparameter des elektrischen Feldgradienten ist mit $\eta = 0, 10$ vernachlässigbar.

und als Signal erhält man nach Anwendung der Festkörperechosequenz $\left(\frac{\pi}{2}\right)_x - \tau - \left(\frac{\pi}{2}\right)_y - \tau$ – Echo das Signal

$$S(\tau, t) = \langle e^{-i\varphi(0, \tau)} \cdot e^{i\varphi(\tau, t)} \rangle \quad (3.8)$$

Die Fouriertransformierte des Signals erlaubt es, Schlussfolgerungen auf schnelle Rotationsdynamik zu ziehen, sofern es Linienformveränderungen durch Prozesse auf der Zeitskala der inversen Kopplungskonstanten gibt. Ist die Dynamik deutlich langsamer, hat das Spektrum die charakteristische „Pake“-Form, die durch Mittelung $\langle \rangle$ über alle ω_Q zustande kommt.

Bleibt die Quadrupolfrequenz in dem Stimulierten-Echo-Experiment, bestehend aus drei Pulsen (Ψ, Φ, ψ) , $\Psi - \tau - \Phi - t_m - \psi - \tau$ – Echo, während der Evolutionszeit τ konstant, ist die Phase gegeben durch $\varphi = \omega_Q(t = 0) \cdot \tau$. Sie wird im Experiment mit der Phase nach der Mischzeit $\varphi = \omega_Q(t = t_m) \cdot \tau$ korreliert und man erhält die Einteilchenkorrelationsfunktion

$$S(\tau, t_m) = \langle e^{-i\omega_Q(0)\tau} \cdot e^{i\omega_Q(t_m)\tau} \rangle \quad (3.9)$$

gemittelt $\langle \rangle$ über die gesamte Probe⁵. Sie gibt demnach an, ob eine O-²H-Bindung nach t_m die gleiche Orientierung zum externen Magnetfeld hat, falls $\tau \ll t_m$ gilt⁶.

Misst man $S(\tau, t_m)$ als Funktion der Mischzeit bei einer festen Evolutionszeit, beobachtet man einen Zerfall der Amplitude auf einen Plateauwert $S_\infty(\tau)$ und erhält damit direkten Zugang zur Zeitskala der Reorientierungsdynamik.

$$\frac{S(\tau, t_m)}{S(\tau, t_m \rightarrow 0)} \propto (1 - S_\infty(\tau)) \exp \left[- \left(\frac{t_m}{\tau_c(\tau)} \right)^{\beta_c(\tau)} \right] + S_\infty(\tau) \quad (3.10)$$

Die Korrelationszeit $\tau_c(\tau)$ und der Streckparameter $\beta_c(\tau)$ ⁷ sind je nach Bewegungsmechanismus abhängig von der Evolutionszeit τ .

Der Plateauwert $S_\infty = \frac{S(\tau, t_m \rightarrow \infty)}{S(\tau, t_m \rightarrow 0)}$ erlaubt das Studium der Geometrie der Reorientierungsdynamik. Bei einer endlichen Anzahl unterscheidbarer Orientierungen N

⁵Durch Einstellung bestimmter Hochfrequenzphasen und Längen der Pulse Ψ, Φ, ψ erhält man z.B. den Kosinus-Anteil der Korrelationsfunktion. Details sind im Anhang A angegeben.

⁶Auch die transversale wie longitudinale Relaxationszeit limitieren das Experiment: $\tau \leq T_2 \ll t_m \leq T_1$.

⁷Eine Verteilung von Korrelationszeiten wird durch die etablierte Parametrisierung nach Kohlrausch–William–Watts (KWW) mit einem Exponenten β berücksichtigt. Ist $\beta = 1$, so ist der Korrelationsverlust monoexponentiell und es liegt nur eine Korrelationszeit vor.

nimmt dieser Endzustand bei langen Evolutionszeiten $S(\tau \rightarrow \infty) = \frac{1}{N}$ an. Dabei nimmt die Sensitivität auf Kleinwinkeldrehungen mit wachsendem τ zu.

Spin-Gitter-Relaxation

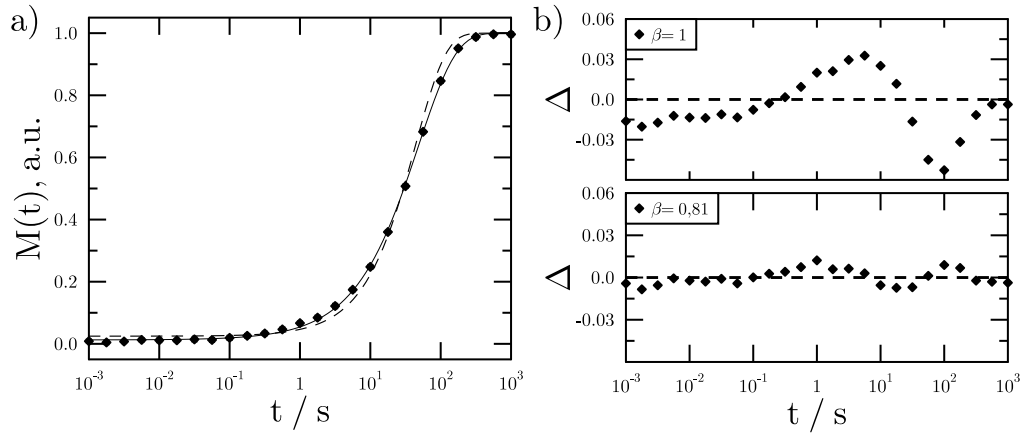


Abbildung 3.3: a) Normierte Magnetisierungsaufbaukurve $M(t)$ von LDA-II gemessen bei 134,2 K. Die gestrichelte Linie zeigt eine monoexponentielle Parametrisierung ($\beta = 1$), die durchgezogene Linie entspricht einem gestreckt exponentiellen Fit mit $\beta = 0,84 \pm 0,01$ und $T_1 = (48,3 \pm 0,9)$ s.

b) Die Residuenplots zeigen die Abweichungen der Messdaten von beiden Parametrisierungen $\Delta = M(t)_{exp} - M(t)_{fit}$.

Diese molekulare Dynamik führt zu Fluktuationen des elektrischen Feldgradienten und damit zu zusätzlichen Fluktuationen lokaler Magnetfelder am Ort des Kerns. Spektrale Anteile des Fluktuationsspektrums bei der Larmorfrequenz ω_L führen zu Resonanzphänomenen und ermöglichen einen Energietransfer zwischen Kernspin und molekularem Gitter. Die Austauschrate ist im Falle von isotroper Rotationsbewegung unter Annahme eines monoexponentiellen Zerfalls der Korrelationsfunktion der lokalen Magnetfelder und der dazu gehörigen Spektraldichte $J(\omega) = \frac{\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2}$ [51, 52]

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{8} \left(\frac{e^2 q Q}{\hbar} \right) [J(\omega_L) + 4J(2\omega_L)] \quad (3.11)$$

Die Spin-Gitter-Relaxationsrate T_1^{-1} ist maximal, wenn die Korrelationszeit τ_c des relaxationswirksamen Prozesses der inversen Larmorfrequenz entspricht. Die Korrelati-

onszeit τ_c folgt z. B. dem Arrhenius-Gesetz

$$\tau_c = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{E_A}{kT}\right) \quad (3.12)$$

Im Grenzfall langsamer Bewegung kann man $J(\omega) \approx (\omega_L^2 \tau_c)^{-1}$ nähern. Daraus ergibt sich eine direkte Proportionalität von Korrelationszeit und Spin-Gitter-Relaxationszeit mit $T_1 = C \cdot \tau_c$ mit $C = 10^4 \cdots 10^5$ für typische quadrupolare Kopplungskonstanten und Larmorfrequenzen von $40 \cdots 50$ MHz.

Gemessen wird die Spin-Gitter-Relaxation mit einer Pulssequenz aus einer Sättigungspulsfolge zur Zerstörung jeglicher Magnetisierung, einer variablen Aufbauzeit t und einem Festkörperecho zur Detektion der Magnetisierung. Der Magnetisierungsaufbau (vgl. Abb. 3.3a) weicht, wie die Residuenabbildungen 3.3b) zeigen, von einer monoexponentiellen Funktion ab und wird mit einer gestreckt exponentiellen Funktion

$$M(t) = M_0 \left(1 - \exp \left[- \left(\frac{t}{T_1} \right)^\beta \right] \right) \quad (3.13)$$

parametrisiert. Die Relaxation ist durch die Zeitkonstante T_1 und den Streckparameter β charakterisiert.

Einfluss der Relaxation auf das Stimulierte-Echo-Experiment

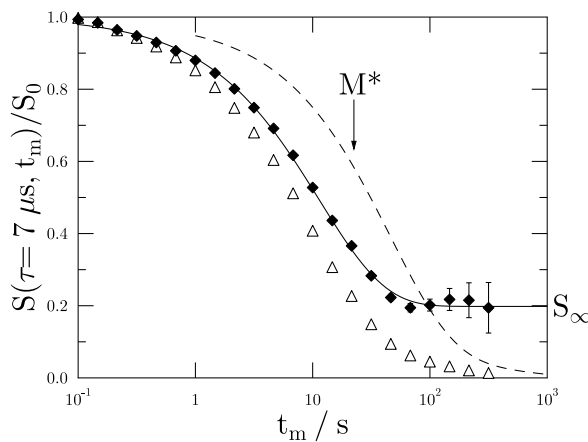


Abbildung 3.4: Typische Abfallkurve der Stimulierten-Echo-Amplitude im LDA-II. Die aufgenommenen Daten (♦) werden durch die effektive Magnetisierung M^* geteilt, um den Korrelationszerfall (Δ) zu erhalten.

Die Stimulierte-Echo-Amplitude zerfällt auch mit T_1 , sollte sie nicht schon bei kürzeren Zeiten mit τ_c zerfallen sein. Gerade wenn τ_c und T_1 nicht um mehrere Größenordnungen getrennt sind, muss T_1 bei der Analyse der Stimulierten-Echo-Experimente

berücksichtigt werden und unabhängige T_1 -Messungen sind unabdingbar. Eine Möglichkeit ist es, die Fitfunktion 3.10 mit der Relaxationsfunktion

$$\Phi(t_m) = \exp \left[- \left(\frac{t_m}{T_1} \right)^{\beta_{T_1}} \right] \quad (3.14)$$

zu erweitern. Wird in der Aufbauzeit t_b nach der Sättigungspulsfolge des Stimulierten-Echo-Experiments nicht die Gleichgewichtsmagnetisierung erreicht, wird die Relaxationsfunktion modifiziert [37]. Denn Spins mit kurzen T_1 tragen vermehrt zum Signal bei und der Anteil der Spin-Gitter-Relaxation am Amplitudenabfall muss korrigiert werden: man teilt die aufgenommenen Messdaten (vgl. Abb. 3.4) durch die effektive Magnetisierung $M^* = \Phi(t_m) - \Phi(t_m + t_b)$ und kann den erhaltenen Amplitudenzerfall nach Gleichung 3.10 parametrisieren, alternativ wäre auch eine Erweiterung der Fitfunktion 3.10 um M^* denkbar.

Deuteronen-NMR an glasbildenden Systemen

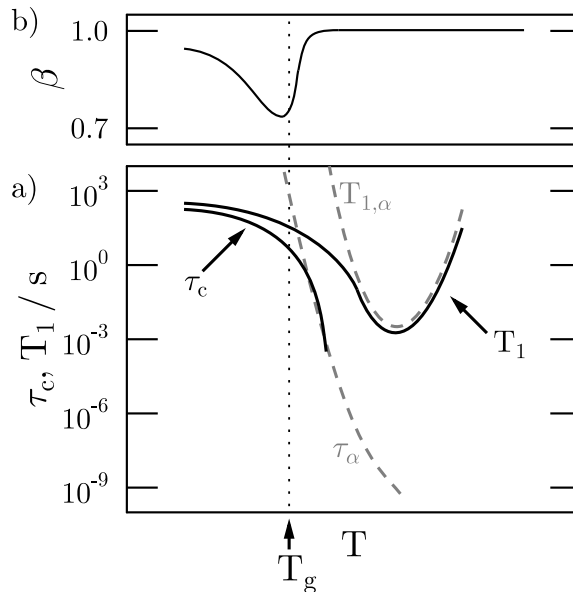


Abbildung 3.5: In molekularen Glasbildnern zeigen ^2H -NMR Observablen nahe T_g typischerweise folgende Temperaturabhängigkeit: a) T_1 und τ_c (schwarz). Grau eingezeichnet sind die Zeitkonstante des α -Prozesses $\tau_\alpha(T)$. Ist der α -Prozesses relaxationsrelevant, so ist im Grenzfall langsamer Dynamik $\tau_\alpha/T_{1,\alpha} \approx 10^{-4} \dots 10^{-5}$.

b) Streckparameters β des Magnetisierungsaufbaus.

Die Zeitkonstanten τ_c , T_1 und der Streckparameter β der Spin-Gitter-Relaxation zeigen ein typisches Temperaturverhalten in molekularen Glasbildnern [10, 16, 18, 30, 31, 110]. Die essentiellen Phänomene der NMR Messungen an verschiedenen Systemen sind in Abbildung 3.5 skizziert:

Oberhalb der kalorischen Glasübergangstempertur T_g eines molekularen Glasbildners entspricht die experimentelle Korrelationszeit τ_c der Zeitkonstanten der Strukturrelaxation τ_α ⁸.

Solange der α -Prozess der für die Spin-Gitter-Relaxation wirksame Mechanismus ist, folgt die experimentelle Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 dem Verlauf von $T_{1,\alpha} \propto \tau_\alpha$. Das experimentelle T_1 ändert nahe T_g die Temperaturabhängigkeit. Sekundärprozesse, die schwächer thermisch aktiviert sind als der α -Prozess, werden relaxationsrelevant. Deshalb ist die Temperaturabhängigkeit von T_1 schwächer als die von $T_{1,\alpha}$ und kreuzt nahe T_g sogar den Temperaturverlauf von τ_α . Von tiefen Temperaturen kommend, ist also das Trennen der Zeitskalen τ_c und T_1 nahe T_g typisch für Glasbildner.

Durch den Vergleich mit Neutronenstreuemessungen konnte der relaxationsrelevante Sekundärprozess als phononenartige Anregung oder Libration mit temperaturabhängigen Amplituden identifiziert werden [10, 30, 31, 110]. Damit unterstützt auch die Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxation die Vorhersagen der Modenkopplungstheorie, erlaubt aber nicht die kritische Temperatur T_c der MCT zu identifizieren.

Aber auch der Streckparameter β der Spin-Gitter-Relaxation zeigt ein charakteristisches Verhalten [108, 110]: bei hohen Temperaturen ist die Spin-Gitter-Relaxation monoexponentiell und wird stark gestreckt exponentiell nahe T_g , wenn der α -Prozess langsamer wird als die Spin-Gitter Relaxation. Die Fluktuationen durch die Strukturrelaxation am Ort des Kerns reichen nicht mehr aus, um auf der Zeitskala von T_1 über die räumlichen Heterogenitäten des Glases zu mitteln. Somit führt eine große Verteilung von T_1 in der Probe zu einem gestreckt exponentiellen Magnetisierungsaufbau mit einem Streckparameter $\beta \approx 0,6$. Bei noch tieferen Temperaturen, wo T_1 im Bereich von 100 s ist, wird die dipolare Spindiffusion effizient [17, 52], mischt das Spinensemble und sorgt somit für einen exponentiellen Magnetisierungsaufbau.

Experimentelles

Den Fingerabdruck des Glasübergangs kann man aus der Temperaturabhängigkeit von NMR-Observablen lesen. Die Temperatureinstellung erfolgt über einen Durchflusskryostaten der Firma CryoVac, der mit flüssigem Stickstoff betrieben wird. Die Temperaturregelung erfolgt über das Steuergerät TIC 304-MA ebenfalls von der Firma Cryo-

⁸ $\tau_\alpha(T) \propto \eta(T)/T$ vgl. Abb. 1.2.

Vac. Die Temperatur im Probenraum wird zusätzlich über einen Pt-100 Widerstand bestimmt. Die Temperaturstabilität ist auch über lange Zeiten kleiner als $\pm 0,5$ K.

Dieser Kryostat befindet sich in zwei identischen Magneten der Firma Oxford mit einer Feldstärke von ≈ 7 T, was Deuteronen-Larmorfrequenzen von 46,1 MHz bzw. 46,7 MHz entspricht. Wesentliche Komponenten des Spektrometers wie Probenkopf, Richtkoppler, NMR-Empfänger und Kabeltreiber sind Eigenbauten der Arbeitsgruppe. Ein 2 kW-Verstärker der Firma American Microwave Technologie ermöglicht 90°-Pulslängen von 2,0 μ s bis 2,3 μ s. Die Spektrometersteuerung erfolgt mit dem in der Arbeitsgruppe entwickeltem Programm „DAMARIS“ [32].

Kapitel 4

Probenpräparation

Die Proben sind aus der Flüssigkeit mit der „Hyperquenchttechnik“ oder durch Druck-amorphisierung von regulären kristallinen Eis I_h von K. Amann-Winkel¹ präpariert worden. Im folgenden werden die Herstellungsprozesse skizziert.

„Hypergequenchtes“ glasartiges Wasser

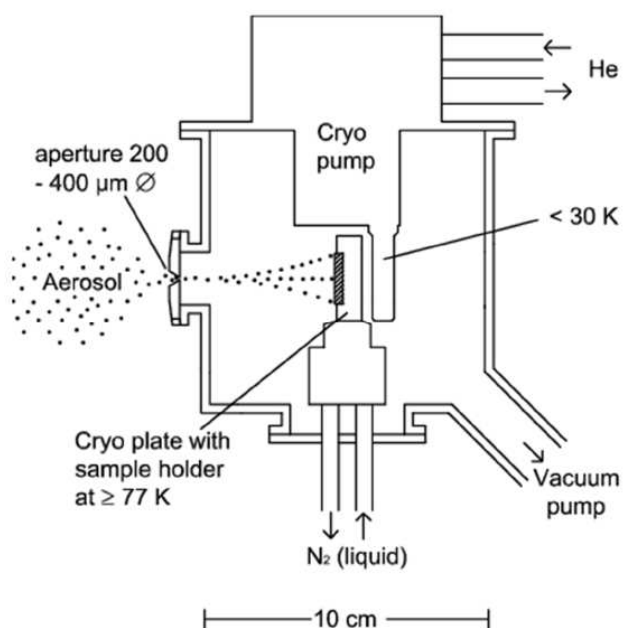


Abbildung 4.1: Schematische Skizze des experimentellen Aufbaus zum schnellen Abkühlen („hyperquenchen“) von Wassertröpfchen auf einer gekühlten Kupferplatte, entnommen aus [66].

Die Apperatur zur Herstellung von hypergequenchtem glasartigen Wasser

¹Dr. Katrin Amann-Winkel, Universität Innsbruck, Institut für Physikalische Chemie, Arbeitsgruppe Prof. Dr. T. Loerting

(HGW) [66, 83] ist in Abbildung 4.1 dargestellt. HGW wird hergestellt, indem man zunächst ein Aerosol aus dem Trägergas (99,995% N₂) und Wassertropfchen mittels eines Ultraschallzerstäuber (Hice-Ultrasonat 706E) erzeugt. Typische Tröpfchendurchmesser sind nach Herstellerangaben im Bereich von 5 μm . Dieses Aerosol wird durch eine Lochblende (\varnothing 200 μm) in eine Vakuumkammer gebracht. Hier sorgen ein Vakuumpumpstand und eine Kryopumpe (mit flüssigem Helium auf 30 K gekühlte Kupferplatte) für einen Unterdruck von $\approx 10^{-3}$ mbar, während das Aerosol ca. 35 min eingelassen wird. Die Wassertropfchen werden dabei auf eine kalte Kupferplatte (80 K) beschleunigt. Das Trägergas kondensiert auf die Kryopumpe, die sich 15 mm hinter dem Probenhalter befindet. Nach 35 min entsteht so eine etwa 1,5 mm dicke Schicht HGW.

Druckamorphisiertes Eis

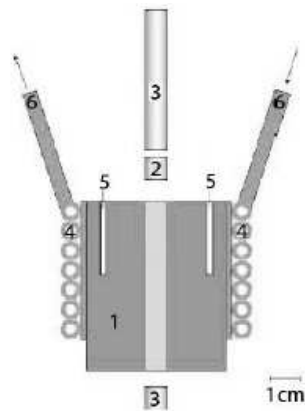


Abbildung 4.2: Druckzelle bestehend aus 1) gehärtetem Stahlzylinder, 2+3) gehärteten Stempel, 4) Kupferschlaufen, 5) Bohrungen für Pt-100 Sensoren 6) Leitungen für flüssigen Stickstoff

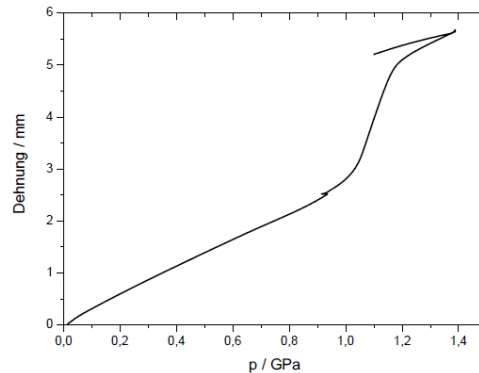


Abbildung 4.3: Stempelverschiebung über dem Druck zeigt die Amorphisierung von hexagonalem Eis zu uHDA.

Zur Herstellung der amorphen Eise über eine Hochdruckphase wird eine Zylinder-Stempel-Zelle (Abb. 4.2) verwendet. Zwischen die Stempel wird das Probenmaterial in einer Indiumhülle (300 – 350 mg \rightarrow 100 μm dick) eingebracht und ein hoher Druck über Anlegen einer vertikalen Kraft auf die Stempel erzeugt. Dazu wird eine computergestützte Materialprüfmaschine (Zwick BZ100/TL3S) verwendet.

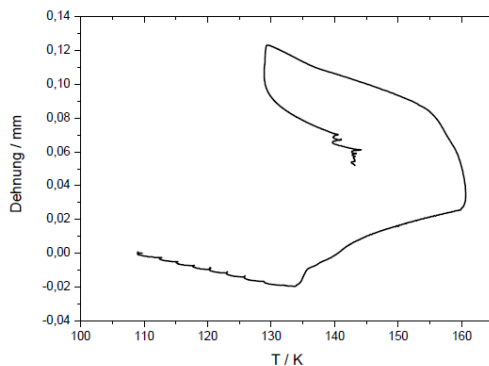


Abbildung 4.4: Stempelverschiebung beim isobaren (1,1 GPa) „Annealen“ von uHDA zu VHDA.

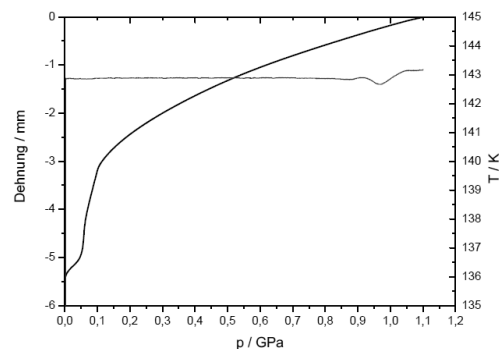


Abbildung 4.5: Stempelverschiebung beim isothermen dekomprimieren zu LDA-II.

Dabei wird sowohl die vertikale Kraft (maximal 100 kN) als auch die Stempelverschiebung aufgenommen. Es können verschiedene Kompressionsraten eingestellt werden. Zusätzlich zur Stempelbohrung besitzt der Zylinder drei kleine Bohrungen zur Temperaturmessung mittels Pt-100 Widerständen (Jumo). Gekühlt wird die Zelle durch flüssigem Stickstoff in einem Wärmetauscher.

Die Herstellung der relaxierten amorphen Eise erfolgt in drei Schritten.

1. Kompression von hexagonalem Eis zu uHDA (Abb. 4.3): Das eingebaute kristalline Eis wird bei 110 K bis zu einem Druck von 1,6 GPa komprimiert. Bei 1,1 GPa steigt die Stempelverschiebung sprunghaft an, denn das Ausgangsmaterial transformiert in hochdichtes ($\rho \approx 1,17 \text{ g/cm}^3$) amorphes Eis und das Probenvolumen reduziert sich.
2. „Annealing“ zu VHDA: Danach wird ein Druck von 1,1 GPa eingestellt und die Probe wird bis auf 160 K erwärmt. Dabei steigt die Dichte weiter an ($\rho \approx 1,25 \text{ g/cm}^3$) und die Stempelverschiebung reduziert weiter mit steigender Temperatur (vgl. Abb. 4.4).
3. Dekompression zu eHDA bzw. LDA-II: Es wird eine Temperatur von 143 K eingestellt und der Druck von 1,1 GPa mit einer Rate von 13 MPa/min auf 80 MPa im Falle von eHDA und 8 MPa im Falle von LDA-II (Abb. 4.5) reduziert.

Dann wird sofort mit flüssigem Stickstoff abgeschreckt. Die Probe kann nun bei Atmosphärendruck ausgebaut und im flüssigen Stickstoff gelagert werden.

Charakterisierung

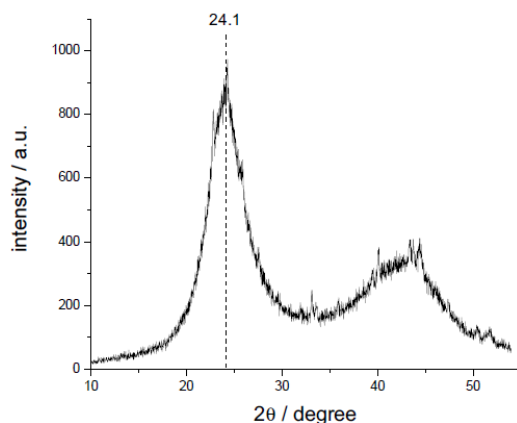


Abbildung 4.6: Röntgen Pulverdiffraktogramm von LDA-II

Nach der Herstellung wird die Probenqualität mittels eines Pulverdiffraktogramms überprüft. Dazu wird ein Röntgendiffraktometer (Siemens D 5000) verwendet, das mit einer Tieftemperaturkammer (Anton Paar) ausgestattet ist. Dies erlaubt ein Pulverdiffraktogramm in $\theta - \theta$ Geometrie bei Temperaturen des Probenhalters von 80 K unter Verwendung der Cu- K_{α} -Linie aufzunehmen. Bei der Charakterisierung nutzt man aus, dass jede amorphe Phase eine spezifische Peakposition und Halbwertsbreite hat (vgl. Abb. 2.4), z.B. VHDA mit $2\theta = 32,3^{\circ}$ ($d = 2,77 \text{ \AA}$) und FWHM = 6° [79], eHDA mit $2\theta = 28,3^{\circ}$ ($d = 3,15 \text{ \AA}$) und FWHM = $8,5^{\circ}$ [90] und LDA-II $2\theta = 24,0^{\circ}$ ($d = 3,71 \text{ \AA}$) und FWHM = $4,6^{\circ}$ [90]. Verunreinigungen durch kristallines Eis werden durch die scharfen Bragg-Reflexe sofort sichtbar.

Kapitel 5

Grenzen der Metastabilität amorpher Eisphasen

Die zu untersuchenden Eisphasen sind bei Atmosphärendruck nur bei tiefer Temperatur (meta)stabil gegenüber kristallinem hexagonalem Eis, wobei die hochdichten Formen beim Erwärmen zunächst in niedrigdichtes amorphes Eis transformieren und hexagonales Eis über kristallines kubisches Eis erreicht wird. Die thermischen Grenzen der Metastabilität und das Transformationsverhalten der amorphen Eisphasen werden in diesem Kapitel untersucht. Dabei wird die wohlbekannte Tatsache ausgenutzt, dass sich die Phasen durch Struktur [79, 90] und Spin-Gitter-Relaxationsparameter [94, 103, 104, 105] unterscheiden.

5.1 Thermische Stabilität

Kalorimetrische Studien an den relaxierten amorphen Eisen geben bei Heizraten von 10 K/h für den Übergang von eHDA ins LDA-II eine Temperatur von 134K und für die Kristallisation ins kubische Eis I_c eine Temperatur von 164 K an [122]. In den vorgestellten experimentellen Untersuchungen sind solch hohe Heizraten nicht möglich. Deswegen werden deutlich niedrigere Übergangstemperaturen erwartet.

Struktur

Deuterierte Proben lassen sich auf strukturelle Veränderungen beim Erwärmen, z.B. Transformation bzw. Kristallisation der amorphen Phasen, untersuchen. Schweres

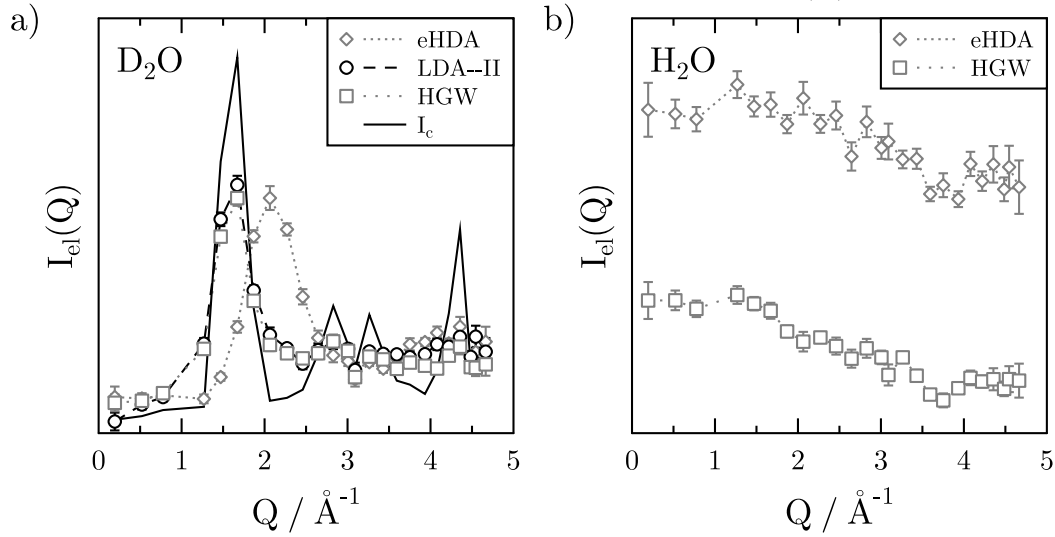


Abbildung 5.1: a) Elastische Streuintensität von deuterierten eHDA, LDA-II, HGW und I_c Proben bei 5 K.

b) Elastische Streuintensität von protonierten eHDA und HGW Proben bei 10 K.

Wasser ist ein kohärenter Streuer mit einem kohärenten Wirkungsquerschnitt $\sigma_{koh} = 5,118$ barn und einem inkohärentem Wirkungsquerschnitt von $\sigma_{ink} = 1,387$ barn. H_2O dagegen ist ein starker inkohärenter Streuer mit Streuquerschnitten $\sigma_{koh} = 0,039$ barn und $\sigma_{ink} = 56,04$ barn, weshalb leichtes Wasser ein nahezu Q -unabhängiges Streuverhalten zeigt.

Abbildung 5.1 zeigt die elastische Streuintensität $I_{el}(Q)$ gemessen bei einer Temperatur von 5 K für die deuterierten Proben (Abb. 5.1a) bzw. 10 K für die protonierten Proben (Abb. 5.1b). Die deuterierten amorphen Eisphasen zeigen die charakteristischen breiten Reflexionen bei $Q = 2,07 \text{ \AA}^{-1}$ für eHDA und $Q = 1,69 \text{ \AA}^{-1}$ für die niedrigdichten Formen LDA-II und HGW [90, 122]. Ist das amorphe Probenmaterial zu kristallinem kubischem Eis transformiert, so zeigen sich Bragg-Reflexe bei $Q = 1,7; 2,8; 3,3; 4,5 \text{ \AA}^{-1}$. Man kann also zwischen hochdichtem, niedrigdichtem und kristallinem kubischem Eis deutlich unterscheiden. Die protonierten Proben zeigen, wie erwartet, keine strukturellen Charakteristika.

Trägt man nun die Streuintensität bei den charakteristischen $Q = 1,7; 2,1; 4,5 \text{ \AA}^{-1}$ als Funktion der Temperatur auf, kann man Aussagen über die thermische Stabilität treffen. In Abbildung 5.2a) sind die jeweiligen Intensitäten eines Temperaturscans von 5 K bis 137 K an einer eHDA Probe aufgetragen. Bei 123 K bricht die eHDA spezifische Intensität $I(Q = 2,1 \text{ \AA}^{-1})$ ein und der LDA Reflex bei $Q = 1,7 \text{ \AA}^{-1}$ steigt

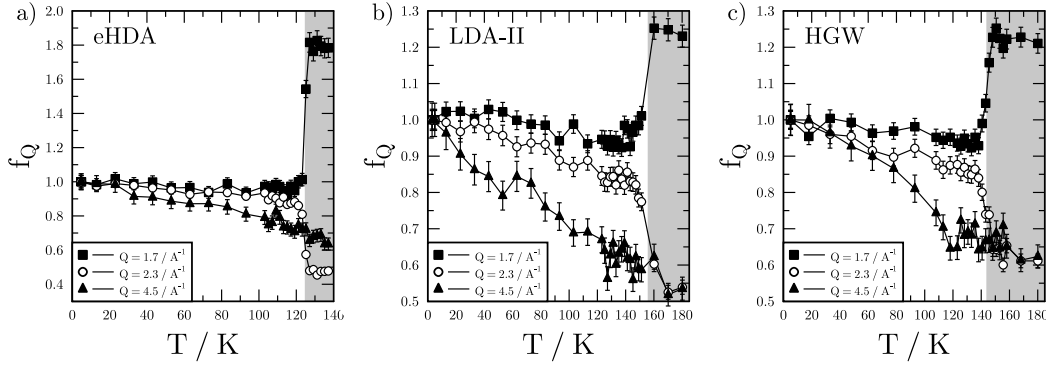


Abbildung 5.2: Debye-Waller-Faktor $f_Q = I_{el}(Q, T)/I_{el}(Q, T = 5 \text{ K})$ von deuteriertem eHDA (a) LDA-II (b) und HGW (c) als Funktion der Temperatur.

sprunghaft an. Das hochdichte amorphe Eis ist also in das niedrigdichte Material transformiert. Die Übergangstemperatur ist in Übereinstimmung mit anderen Methoden [90, 124]. Das daraus erhaltene LDA-II wurde auf 5 K abgekühlt und ein erneuter Temperaturscan (Abb. 5.2b)) bis 180 K durchgeführt. Hier bricht die LDA-Intensität ($Q = 1.7 \text{ \AA}^{-1}$) bei einer Temperatur von 149 K ein und die Intensität bei $Q = 4.5 \text{ \AA}^{-1}$, typisch für kristallines kubisches Eis, nimmt dramatisch zu. LDA-II kristallisiert also bei 149 K.

Vergleichbare Messungen am uHDA zeigen eine Übergangstemperatur ins LDA-I von 110 K und eine Kristallisation von LDA-I bei 135 K [35]. Das ebenfalls niedrigdichte HGW (Abb. 5.2c)) kristallisiert wie LDA-I bereits bei 135 K.

^2H -Spektren

Auf Grund der unterschiedlichen Koordinationszahl von eHDA und LDA-II erfährt der Kern je nach Phase einen spezifischen elektronischen Feldgradienten. Dies führt zu unterschiedlichen ^2H -Spektren. *Ripmeester et al.* [94] geben für uHDA die Kopplungskonstante $e^2qQ/h = (226, 6 \pm 1, 0) \text{ kHz}$ und den Asymmetrieparameter $\eta = (0, 106 \pm 0, 006)$, sowie $e^2qQ/h = (218, 6 \pm 1, 0) \text{ kHz}$ und $\eta = (0, 102 \pm 0, 006)$ für LDA-I bei 77 K an.

In Abb. 5.3a) sind die Spektren (Echozeit $\tau = 10 \text{ \mu s}$) von eHDA und LDA-II gezeigt. In der Temperaturabhängigkeit der Spektrenbreiten a und b (Abb. 5.3b)) sieht man eine Diskontinuität bei 123 K. Dies markiert den Übergang vom eHDA ins LDA-II in Übereinstimmung mit den vorgestellten IN 13-Messungen und Resultaten

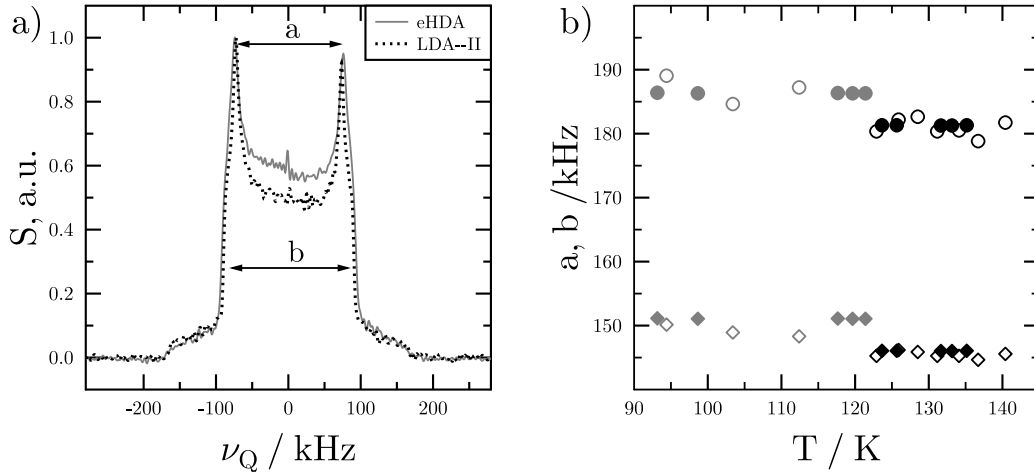


Abbildung 5.3: a) Normiertes Pulverspektrum von eHDA (grau) bei 94 K und LDA-II (schwarz) bei 129 K mit charakteristischen Spektrenbreiten a und b . b) Temperaturabhängigkeit der Spektrenparameter a (\diamond) und b (\circ) von zwei Proben (offen bzw. geschlossene Symbole).

aus den Referenzen [90, 124]. Die jeweilige Spektrenform ändert sich durch Temperaturveränderung nicht¹, sodass man gemittelt über den jeweiligen Stabilitätsbereich $e^2qQ/h = (224,6 \pm 2,2) \text{ kHz}$ und $\eta = (0,105 \pm 0,005)$ im Falle von eHDA und $e^2qQ/h = (217,9 \pm 1,5) \text{ kHz}$ und $\eta = (0,109 \pm 0,003)$ im Falle von LDA-II erhält. Die Spektrenparameter der relaxierten amorphen Eise eHDA und LDA-II stimmen also mit Kopplungskonstanten und dem Asymmetrieparametern der entsprechenden unrelaxierten Formen überein.

Spin-Gitter-Relaxation

Spin-Gitter-Relaxationsparameter T_1 und β sind hervorragend geeignet, die thermische Stabilität verschiedener Eisphasen aufzuzeigen [103, 104, 105]. Abbildung 5.4 zeigt einen kompletten Temperaturscan von LDA-II und dessen Übergang in kristallines Eis mit der ^2H -Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 und dem Streckungsparameter β als Funktion der Temperatur zwischen 90 K und 240 K in Schritten von 5 K. Man kann deutlich drei Domänen unterscheiden: Unterhalb von 145 K sind T_1 und β typisch für LDA-II.

¹Über den gesamten Temperaturbereich behält das Spektrum die Form des statischen Grenzfalles, auch bei Echozeiten von $\tau = 100 \mu\text{s}$ (hier nicht gezeigt) bleibt die Linienform erhalten. Die Reorientierungsdynamik unterschiedlicher Amplituden ist demnach außerhalb des Empfindlichkeitsbereichs der Linienform.

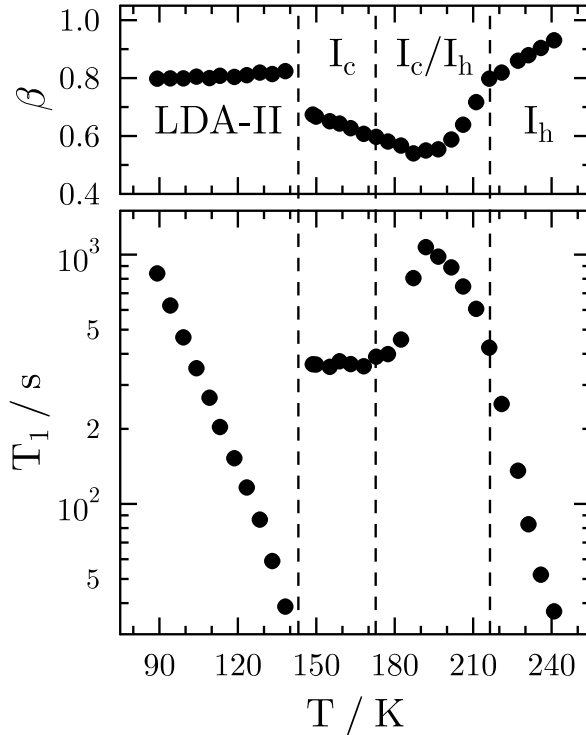


Abbildung 5.4: Temperaturabhängigkeit von β und T_1 eines kompletten Temperaturscans einer LDA-II Probe mit deren Transformationen in kubisches und hexagonales Eis.

Oberhalb zeigen die Parameter, dass LDA-II in kristallines kubische Eis I_c transformiert ist. Über einen großen Temperaturbereich zwischen 145 K und 175 K bleibt T_1 konstant, nur β ändert sich mit der Temperatur. Zwischen 180 K und 215 K nähern sich die Parameter graduell den Relaxationsparametern von hexagonalem Eis I_h an. Dies untermauert andere Beobachtungen, dass kubisches graduell in hexagonales Eis transformiert [19, 46, 48, 49, 76]. Oberhalb von 215 K sind T_1 und β in Übereinstimmung mit Werten von I_h [36].

Der Magnetisierungsaufbau ist im Fall von amorphem Eis nahezu monoexponentiell. Daher zeigt Abb. 5.5 einen allgemeinen Überblick nur der ^2H -Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_1 aus Temperaturscans verschiedener amorpher Eisphasen HGW, LDA-II, eHDA, uHDA und VHDA als Funktion der Temperatur zwischen 84 K und der jeweiligen Kristallisationstemperatur.

$T_1(T)$ der niedrigdichten Formen LDA-II und HGW zeigen ein ähnliches Verhalten. Sie unterscheiden sich lediglich um einen kleinen systematischen Parallelshift. HGW kristallisiert bereits knapp oberhalb 135 K. T_1 von kubischem Eis (vgl. Abb. 5.4) ist etwa eine Größenordnung länger als die Relaxationszeit von HGW bei gleicher Temperatur. LDA-II bleibt bis 150 K stabil.

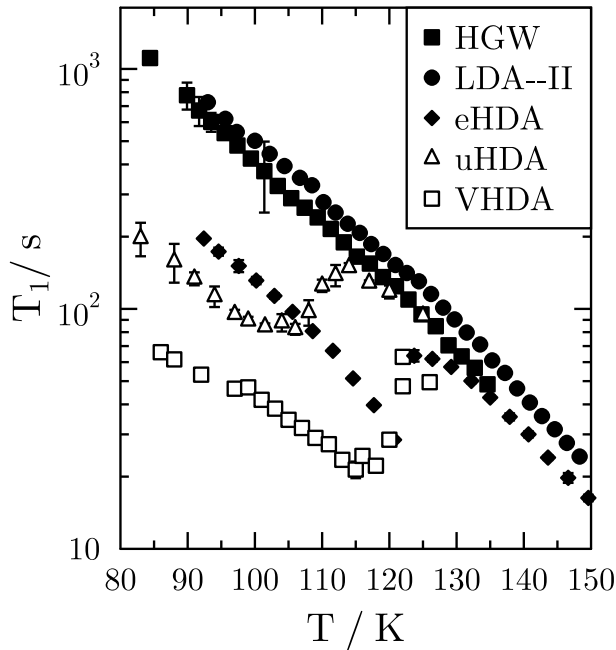


Abbildung 5.5: $T_1(T)$ der niedrigdichten amorphen Eise HGW, LDA-II, der hochdichten eHDA, uHDA, VHDA und deren Übergänge zu LDA.

Bei tiefer Temperatur hat eHDA ein kürzeres T_1 als LDA. Bei dem eHDA→LDA-II Übergang steigt T_1 bei 123 K sprunghaft an. Danach folgt $T_1(T)$ dem Verlauf von niedrigdichtem amorphen Eis und zeigt eine Kristallisationstemperatur von 151 K an.

Zum Vergleich sind jeweils ein Datensatz von uHDA und VHDA eingefügt: uHDA transformiert zwischen 105 K und 115 K in LDA-I, VHDA transformiert zwischen 115 K und 120 K in niedrigdichtes amorphes Eis. Diese Bandbreite erklärt M. Scheuermann mit einer kontinuierlichen Dichteverteilung im uHDA und VHDA, sowie der jeweiligen Probengeschichte [104]. LDA-I kristallisiert bei 140 K. eHDA hat eine bessere Stabilität gegenüber niedrigdichtem amorphen Eis als uHDA und VHDA. LDA-II hat sogar eine um 10 K besser Temperaturstabilität als LDA-I. Auch diese Resultate sind in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der IN 13-Messungen und der Spektrenanalyse.

5.2 Scharfer eHDA→LDA-II Übergang

Im Folgenden werden die absoluten Spin-Gitter-Relaxationszeiten von eHDA in Zusammenhang mit VHDA diskutiert. Datensätze von VHDA stammen aus der Doktorarbeit von M. Scheuermann [104]. In Abbildung 5.6 sind die Temperaturabhängigkeit

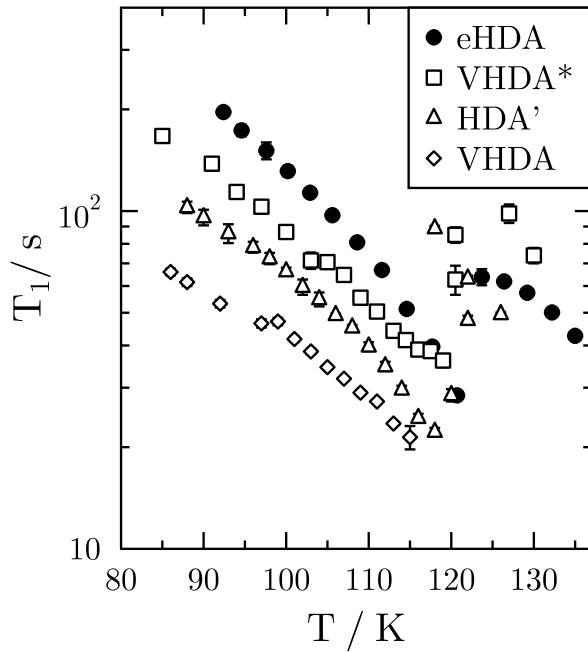


Abbildung 5.6: Überblick der Temperaturabhängigkeit von T_1 von VHDA, HDA' (VHDA gewärmt bis 115 K danach gequenchet), VHDA* (VHDA 1 Jahr bei 77 K relaxiert) und eHDA, sowie deren Übergang ins LDA.

von T_1 von verschiedenen VHDA Proben, die sich durch ihre Geschichte unterscheiden, sowie Daten eines Temperaturscans an einer eHDA Probe gezeigt. VHDA wird unmittelbar nach der Herstellung zunächst bis 115 K aufgeheizt und dabei vermessen. Die VHDA→LDA Transformation wird vermieden und die Probe auf 88 K abgeschreckt. Der darauf folgende $T_1(T)$ Verlauf unterscheidet sich stark vom ersten Scan, weshalb die Probe auch, in Analogie zu Resultaten aus Neutronenstreuexperimenten [72, 74], als intermediäres HDA' bezeichnet wird. Ebenfalls ist der Temperaturscan von VHDA* dargestellt. Dabei handelt es sich um eine VHDA Probe, die ein Jahr bei 77 K gelagert wurde. Der gemessene $T_1(T)$ Verlauf unterscheidet sich deutlich von den anderen Scans an VHDA. T_1 und Übergangstemperatur nähern sich den bereits diskutierten Werten von eHDA an. Der vollständige Übergang von VHDA ins LDA dauert bei der Übergangstemperatur mehrere Stunden bis Tage. Die T_1 -Werte von VHDA und aus VHDA erhaltenem LDA streuen stark je nach Probe und Probengeschichte.

Auch eHDA soll auf solche Alterungsphänomene untersucht werden. Dazu wird eHDA einem Temperaturscan mit Aufheizen, Abschrecken und wiederholtem Aufheizen unterworfen. T_1 und β dieses Messprogramms sind als Funktion der Temperatur in Abbildung 5.7 dargestellt. Beim ersten Aufheizen bis 118 K, in Schritten von 3 K alle 90 min, wird der Übergang ins LDA-II vermieden. T_1 verkürzt sich mit steigender Temperatur, $\beta = 0,89$ bleibt konstant. Nachdem auf 89 K schnell abgekühlt wurde,

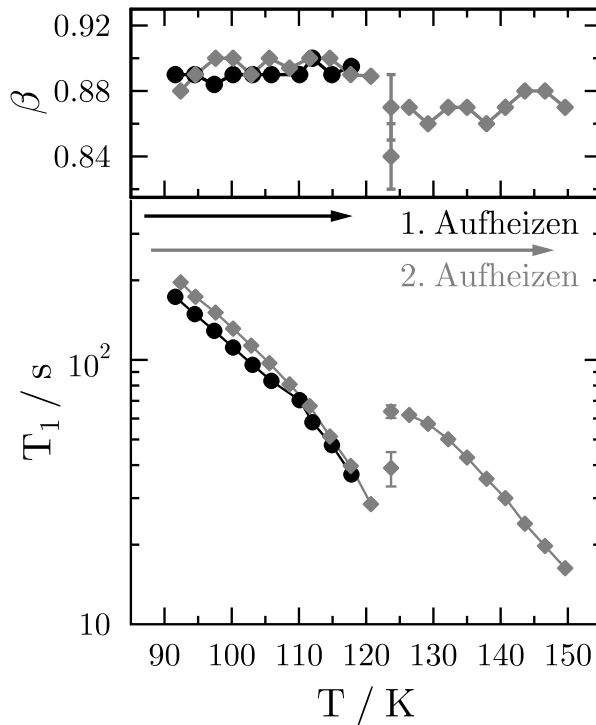


Abbildung 5.7: Temperaturabhängigkeit von T_1 und β von eHDA und LDA-II mit folgender Chronologie: während des ersten Heizens (schwarze Kreise) wird die Temperatur in Schritten von 3 K alle 90 min (Dauer eines Experiments) bis auf 118 K erhöht. Die Probe wird auf 93 K gequenchet und erneut schrittweise bis zur Kristallisationstemperatur von 150 K aufgeheizt. Es sind keine Fehlerbalken eingezeichnet bis auf das Experiment bei 124 K. Dort transformiert eHDA ins LDA-II.

stimmen T_1 und β mit den Daten aus dem ersten Scan überein. Bei der Temperatur von 124 K kann die aufgezeichnete Magnetisierungskurve nur mit zwei Datensätzen von T_1 und β angepasst werden. Die eHDA Probe transformiert also bei 124 K während eines Experiments (90 min) in LDA-II. Dieser Übergang ist deutlich schärfer als der von uHDA und VHDA in niedrigdichtes amorphes Eis (vgl. Abb. 5.6). Im LDA-II ist der Magnetisierungsaufbau mit $\beta = 0,87$ leicht gestreckter als im eHDA. Die Probe kristallisiert bei 150 K.

Reproduzierbare Spin-Gitter-Relaxationszeiten nach Heizen/Kühlen und der scharfe Übergang weisen darauf hin, dass eHDA die hochdichte Form von amorphen Eis ist, die am nächsten zum metastabilen Gleichgewicht ist. Diese Interpretation wird durch Strukturuntersuchungen unterstützt [90, 120, 122]. eHDA hat im Vergleich zu anderen hochdichten Zuständen das Peak-Maximum des Diffraktogramms beim kleinsten Streuvektor Q . Die Position ändert sich bei der Transformation ins LDA-II sprunghaft.

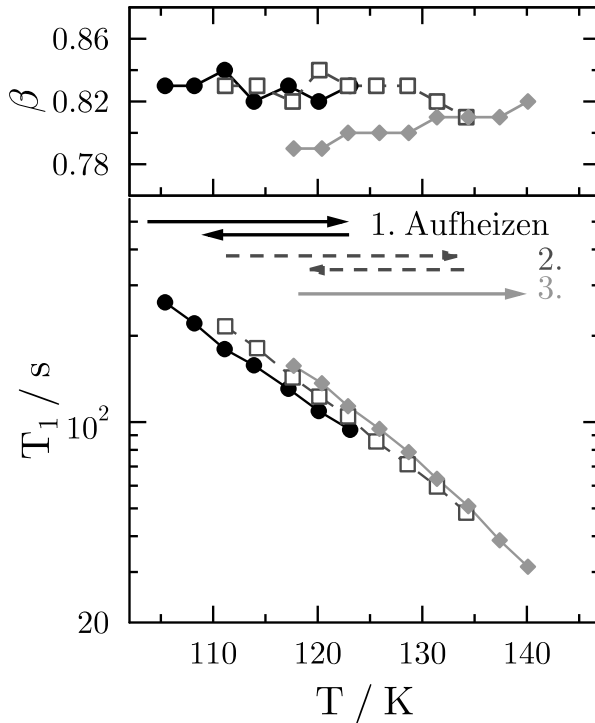


Abbildung 5.8: Temperaturabhängigkeit von T_1 und β von LDA-II aus dekomprimiertem VHDA (8 MPa) mit folgender Chronologie: während des ersten Heizens (● Kreise) wird die Temperatur in Schritten von 3 K alle 90 min (Dauer eines Experiments) bis auf 123 K erhöht. Die Probe wird auf 110 K gequenchet. Im zweiten Scan (□) wird die Probe aufgeheizt bis auf 134 K und schnell abgekühlt auf 118 K. Danach wird die Probe bis 150 K aufgeheizt (◆). Die Fehlerbalken sind nicht eingezeichnet, liegen bei β im Bereich von 0,01, im T_1 innerhalb der Symbolgröße.

5.3 Variabilität in LDA

LDA-II wird im Folgenden in analoger Weise wie eHDA auf Alterungsphänomene untersucht. In Abb. 5.8 ist der zu Abb. 5.7 ähnliche Temperaturscan an einer LDA-II Probe, die durch Dekomprimierung von VHDA auf 8 MPa bei 140 K hergestellt wurde, gezeigt. Wie in der Bildunterschrift ausführlich beschrieben, durchläuft die Probe drei Heizzyklen. In den ersten beiden Scans werden identische $T_1(T)$ gemessen, β bleibt zunächst unbeeinflusst durch die Temperaturerhöhung. Oberhalb von 130 K wird der Magnetisierungsverlauf gestreckter. Dies kann durch Abkühlen nicht rückgängig gemacht werden. Im dritten Aufheizscan bleibt β signifikant kleiner als in den ersten beiden Scans, während die absoluten T_1 -Werte keinen geänderten Verlauf zeigen.

In Abbildung 5.9 sind T_1 und β aus Temperaturscans an verschiedenen niedrig-dichten amorphen Eisen dargestellt. Die Spin-Gitter-Relaxationszeiten sind in allen Proben nahezu identisch. Es gibt jedoch systematische Unterschiede im Streckungsparameter β :

- HGW (□): T_1 zeigt kein auffälliges Verhalten, β verringert sich graduell von

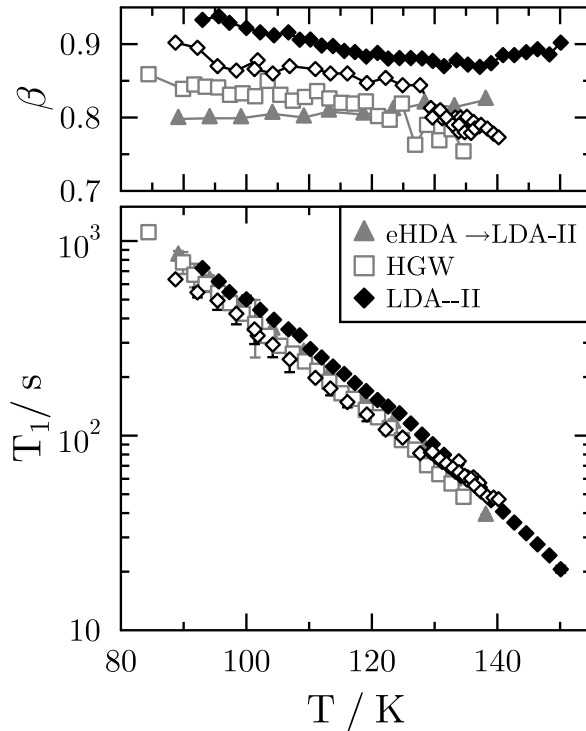


Abbildung 5.9: $T_1(T)$ von verschiedenen niedriggedichteten amorphen Eisen: HGW (\square), LDA-II erhalten aus eHDA (\blacktriangle), zwei Proben LDA-II, gekennzeichnet durch #1 und #2 (\blacklozenge , \diamond), erhalten aus bis 8 MPa dekomprimiertem VHDA. Die Ungenauigkeit von β kann aus der Streuung der Werte abgelesen werden. Die Fehlerbalken der jeweiligen T_1 sind eingezeichnet, liegen aber meist innerhalb der Symbolgröße.

$\beta = 0,82$ bei 90 K bis $\beta = 0,75$ bei 135 K.

- LDA-II erhalten aus eHDA und gequenchet auf 89 K (\blacktriangle): $T_1(T)$ weist einen ähnlichen Verlauf wie T_1 von HGW, $\beta \approx 0,81$ bleibt unbeeinflusst von Temperaturänderung.
- LDA-II erhalten aus dekomprimiertem (8 MPa) VHDA (2 Proben \blacklozenge , \diamond): Auch hier folgt $T_1(T)$ dem Verlauf der anderen niedriggedichteten Formen. β zeigt je nach Charge ein unterschiedliches Temperaturverhalten.

Alle niedriggedichteten amorphen Eise haben ein typisches $T_1(T)$ Verhalten. Kleinste Unterschiede in der Probenherstellung führen im Gegensatz zu LDA-I ausschließlich zu Variationen des Kohlrauschparameters β .

5.4 Graduelle Kristallisation

Eine genaue Analyse der Magnetisierungskurven (Abb. 5.10a) knapp unterhalb des LDA-II \rightarrow I_c Übergangs zeigt ein leicht bimodales Verhalten. Hier wird eine Summe

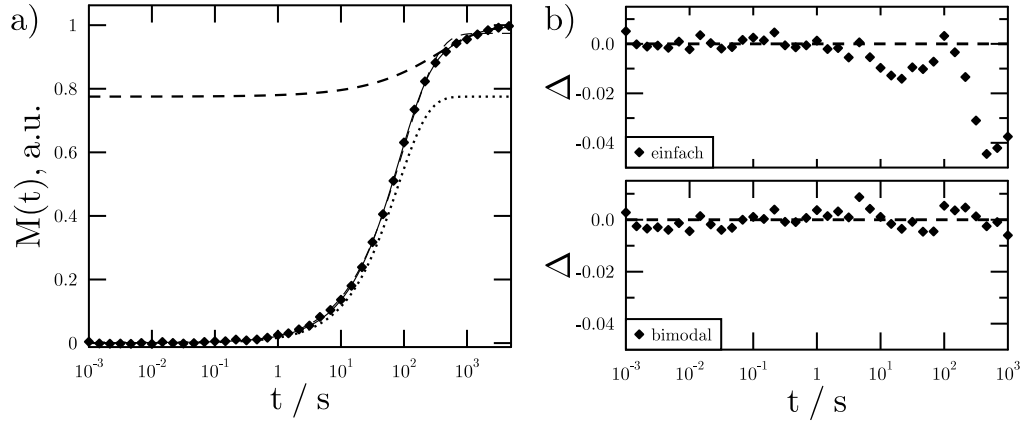


Abbildung 5.10: a) Normierte Magnetisierungsaufbaukurve $M(t)$ gemessen bei 137,5 K mit zwei Fits: einer einfachen gestreckt exponentiellen Funktion und einem bimodalen Verlauf (durchgezogen) bestehend aus einer Komponente, die zu LDA-II (T_1^{LDA} , gepunktet) gehört und einer, die zu kubischem Eis ($T_1^{\text{Ic}} = 370,3$ s, gestrichelt) gehört.

b) Die Residuenplots zeigen die Abweichungen der Messdaten von beiden Parametrisierungen $\Delta = M(t)_{\text{exp}} - M(t)_{\text{fit}}$.

zweier gestreckt exponentieller Funktionen

$$M(t) = M_0 \cdot \left(1 - M_{\text{LDA}} \exp \left[- \left(\frac{t}{T_1^{\text{LDA}}} \right)^{\beta_{\text{LDA}}} \right] - M_{\text{Ic}} \exp \left[- \left(\frac{t}{T_1^{\text{Ic}}} \right)^{\beta_{\text{Ic}}} \right] \right) \quad (5.1)$$

verwendet, um die Messdaten anzupassen. Die Residuenabbildungen 5.10b) zeigen deutlich das Abweichen der Messdaten von einer einfachen gestreckt exponentiellen Funktion oberhalb von 100 s Wartezeit. Diese Abweichung wird erheblich reduziert, wenn man Beiträge von kubischem Eis Ic (vgl. Abschnitt 5.1.3 und Abb. 5.4) berücksichtigt. Hier wird $T_1^{\text{Ic}} = 370,3$ s und $0,6 \leq \beta_{\text{Ic}} \leq 0,70$ gewählt, sodass als freie Parameter der Anpassung die jeweiligen Amplituden, sowie die Relaxationsparameter von LDA-II T_1^{LDA} und β_{LDA} bleiben.

Das Kristallisationsverhalten wird in Abb. 5.11 genauer untersucht. Um Aussagen über den Zustand der Probe treffen zu können, wird vor und nach jedem Stimulierten-Echo-Experiment eine T_1 -Messung durchgeführt. Daraus erhält man Informationen über den Anteil kubischen Eises in der Probe und natürlich die Relaxationsparameter als Funktion des T_1 -Experiments. In Abbildung 5.11a) ist der untypische Temperaturverlauf eines Messprogramms als Funktion der T_1 -

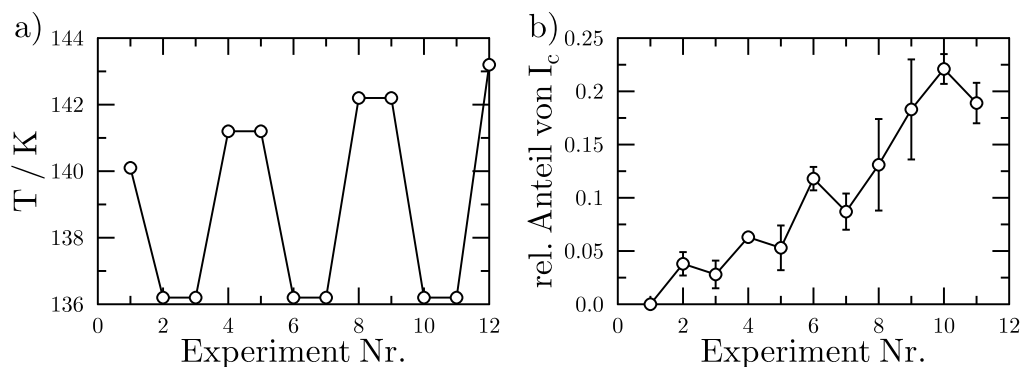


Abbildung 5.11: a) Temperaturverlauf als Funktion der T_1 -Experimentnummer im Messprogramm. b) Der relative Anteil kubischen Eises in Probe in Abhängigkeit der Experimentnummer.

Experimentnummer dargestellt. Daneben (Abb. 5.11b) sieht man, dass der relative Anteil kubischen Eises sogar nach Abkühlen mit der Experimentnummer anwächst, sobald einmal die Temperatur von 140 K erreicht wurde². Die Konsequenz aus der Beobachtung ist, dass Verunreinigungen durch kubisches Eis in der Analyse aller Messdaten berücksichtigt werden müssen.

²Die in vorherigen Abschnitten diskutierten Proben wurden mit einem schnellen Temperaturscan untersucht und kristallisieren vollständig bei höherer Temperatur und nicht graduell. Ist die Verweildauer der Probe im Spektrometer länger auf Grund der Stimulierten-Echo-Experimente zeigen sich Verunreinigungen durch kubisches Eis bereits ab 136 K. Dies entspricht auch Beobachtungen, dass die Rekristallisation ins kubische Eis ≤ 150 K stark gehemmt aber vorhanden ist [42]. Bei Temperaturen ≥ 150 K ist die Rekristallisation sehr effizient [43].

Kapitel 6

Anzeichen glasartiger Dynamik

Die in vorausgehenden Arbeiten untersuchten amorphen Eise uHDA, VHDA und LDA-I kristallisieren in kubisches Eis I_c , bevor glasstypisches Temperaturverhalten dynamischer Variablen, bedingt durch schnelle Sekundärprozesse und langsame Strukturrelaxation, identifiziert werden konnten. Die relaxierten amorphen Eise zeigen eine deutlich bessere thermische Stabilität. Im Folgenden wird untersucht, ob dieses um 15 K größere Messfenster ausreicht, um die glasstypische dramatische Veränderung der molekularen Dynamik in einem kleinen Temperaturbereich messen zu können.

6.1 Debye-Waller-Faktor

Das Temperaturverhalten der elastischen Streuintensität an ausgewählten Streuvektoren Q erlaubt nicht nur die Stabilitätsgrenzen (siehe Abschnitt 5.1) der amorphen Eise, sondern auch schnelle Sekundärprozesse des Glasübergangs zu identifizieren. In harmonischen Systemen wie Kristallen reduziert sich $f_Q(T)$ exponentiell mit der ansteigenden Temperatur. Glasstypische Vorläuferprozesse tragen zu einem zusätzlichen Verlust bei. Deshalb ist in Abbildung 6.1 f_Q logarithmisch als Funktion der Temperatur für eHDA (deutert und protoniert, Abb. 6.1a,b) bis zur Transformationstemperatur von 123 K und im niedriggedichten amorphen Eis bis zur Kristallisationstemperatur von 139 K im Falle von HGW (Abb. 6.1c,d) und bis 149 K im Falle von LDA-II (Abb. 6.1e) aufgetragen. Zudem ist das harmonische Verhalten durch eine Gerade angedeutet. Die jeweiligen Steigungen sind aus dem Temperaturbereich bis 100 K ermittelt. Da der erwartete β -Prozess durch kleinamplitudige Bewegungen hervorgerufen wird, werden Abweichungen von harmonischen Verhalten insbesondere bei großen Streuvektoren

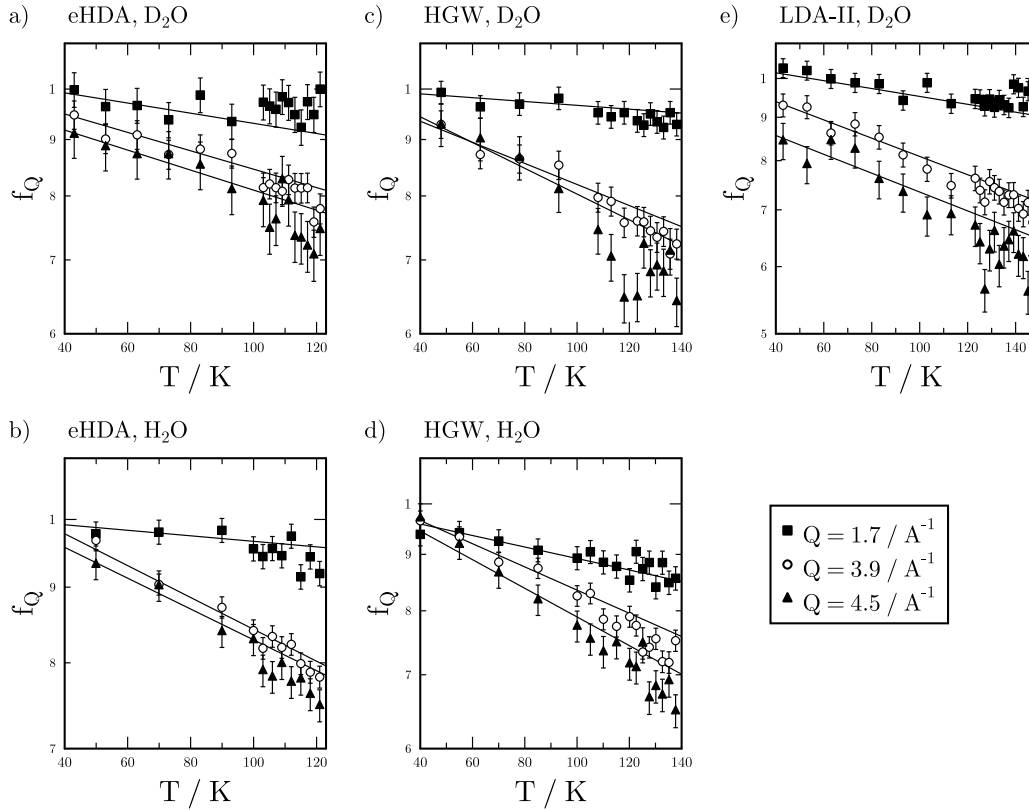


Abbildung 6.1: Debye-Waller-Faktor f_Q in einer logarithmischen Auftragung von a,b) eHDA (D_2O bzw. H_2O), c,d) HGW (D_2O bzw. H_2O) und e) LDA-II (D_2O) als Funktion der Temperatur für $Q = 1,7 \text{ \AA}^{-1}$, $3,9 \text{ \AA}^{-1}$, $4,5 \text{ \AA}^{-1}$.

$3,9 \text{ \AA}^{-1}$ und $4,5 \text{ \AA}^{-1}$ erwartet. Der Debye-Waller-Faktor des Maximums des LDA-Halos bei $Q = 1,7 \text{ \AA}^{-1}$ zeigt nochmals den Zustand der Probe an. Bei $Q = 3,9 \text{ \AA}^{-1}$ sind im eHDA leichte Abweichungen bei höheren Temperaturen als 110 K, im niedrigdichten HGW und LDA-II oberhalb von 120 K zu sehen. Allerdings streuen die Werte sehr stark.

Um dies zu kompensieren, werden alle logarithmierten Debye-Waller-Faktoren mit Q^2 gewichtet und summiert. Deren Temperaturverhalten ist in Abbildung 6.2 für die verschiedenen Proben dargestellt. Die bereits beobachteten Abweichungen vom harmonischen Verhalten werden durch Berücksichtigung aller Streuvektoren nicht herausgemittelt, sondern bestätigt. Sie treten insbesondere in den protonierten Proben bei Temperaturen unterhalb der durch Kalorimetrie postulierten Glasübergangstemperaturen von 115 K für eHDA [113], 136 K für HGW [66] und LDA-II [20] auf und gehen darüber hinaus, sind aber nicht sehr ausgeprägt. Auch eine Rückkehr zum har-

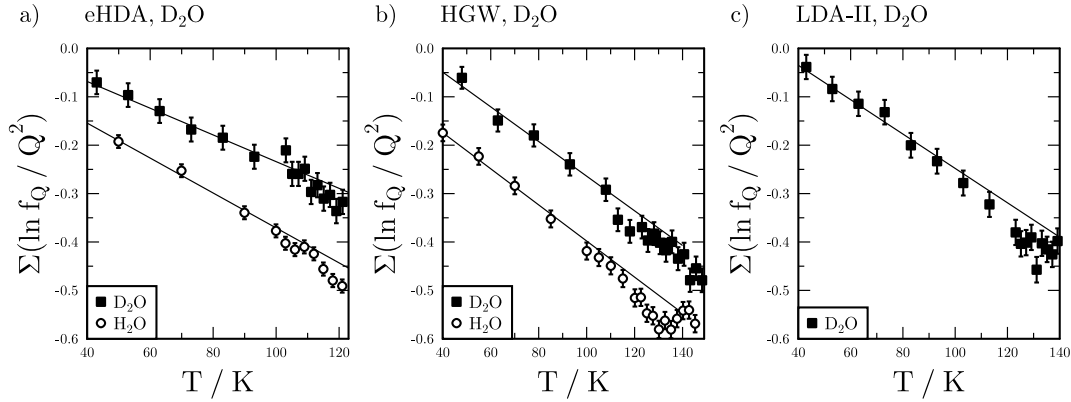


Abbildung 6.2: Summe des mit Q^2 ($1,7 \text{ \AA}^{-1} \leq Q \leq 4,5 \text{ \AA}^{-1}$) gewichteten Logarithmus des Debye–Waller Faktors von a) eHDA, b) HGW und c) LDA–II als Funktion der Temperatur für $Q = 1,7 \text{ \AA}^{-1}, 3,9 \text{ \AA}^{-1}, 4,5 \text{ \AA}^{-1}$.

monischen Verhalten wird nicht beobachtet. An Hand des Temperaturverhaltens der summierten gewichteten Intensitäten kann somit die kritische Temperatur der MCT T_c nicht identifiziert werden.

Wie im Falle von uHDA und LDA–I [35, 73] transformieren die Proben bevor ein signifikantes Abweichen vom harmonischen Temperaturverhalten beobachtet wird. Dies schließt einen möglichen Glasübergang nicht aus, kann aber kein gewichtiges positives Argument liefern.

6.2 Prozesswechsel im Relaxationsmechanismus

In Abbildung 3.5 wird darauf hingewiesen, dass ein Prozesswechsel im Relaxationsmechanismus bei T_g in molekularen Glasbildnern beobachtet wird [10, 30, 31, 110]. Dieser Prozesswechsel manifestiert sich in einer Änderung der Temperaturabhängigkeit der Parameter der Spin-Gitter-Relaxation β und T_1 .

Diese Relaxationsparameter sind als Arrheniusauftragung in Abbildung 6.3 dargestellt. Im Hinblick auf den Temperaturverlauf des Streckparameters β (Abb. 6.3a) erwartet man, dass das Spinsystem um T_g nicht ergodisch ist und dies zu gestreckt exponentieller ($\beta = 0,6$) Spin-Gitter-Relaxation führt. Bei tieferen Temperaturen mischt Spindiffusion das Spinsystem und die Relaxation wird erneut exponentiell. Dieses typische Verhalten kann in keiner Probe beobachtet werden, vielmehr scheinen, wie bereits in Abschnitt 5.3 diskutiert, Veränderungen im Temperaturverlauf und Variationen

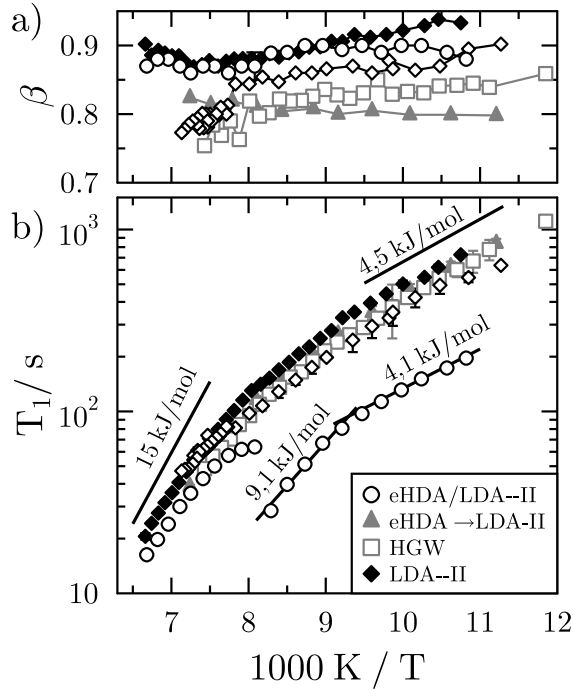


Abbildung 6.3: Temperaturabhängigkeit von β (a) und T_1 (b) von verschiedenen amorphen Eisen: HGW (□), eHDA (○) und durch Erwärmen von eHDA erhaltenes LDA-II (▲), zwei LDA-II Proben (◆, ◇), die direkt aus dekomprimiertem VHDA (8 MPa) hergestellt wurden. Im Gegensatz zu vorherigen Graphen ist hier ein inverse Temperaturachse gewählt worden. Aktivierungsenergien sind durch die Linien angedeutet. Die Ungenauigkeit von β kann aus der Streuung der Werte abgelesen werden. Die Fehlerbalken von T_1 sind eingetragen, sind aber meistens innerhalb der Symbolgröße.

durch kleinste Unterschiede in der Probenherstellung und der Probengeschichte bedingt zu sein.

Die Arrhenius-Auftragung¹ Abbildung 6.3b) erlaubt eine Diskussion der Temperaturabhängigkeit von $T_1 \propto \exp(E_A/kT)$ im Sinne von Aktivierungsenergien E_A . Man erwartet, von tiefen Temperaturen kommend, eine Zunahme der Steigung der $\log T_1(1/T)$ -Abhängigkeit beim Annähern an die kalorische Glasübergangstemperatur. Dies wird erklärt durch eine Änderung des Relaxationsmechanismus von beinahe temperaturunabhängigen, kleinamplitudigen phononischen Sekundärprozessen bei tiefer Temperatur bis zur Strukturrelaxation bei hohen Temperaturen.

In der Tat weisen alle Proben ein solches sub-Arrhenius-Verhalten auf: im hochdichten eHDA ändert sich die scheinbare Aktivierungsenergie von 4,1 kJ/mol bei tiefen Temperaturen hin zu 9,1 kJ/mol unterhalb des Übergangs zu LDA-II. Bei den niedrigdichten amorphen Eisen ist die Änderung von 4,5 kJ/mol bei tiefen Temperaturen bis zu 15 kJ/mol bei hohen Temperaturen ausgeprägter.

Diese intermediären Aktivierungsenergien kann man am ehesten schnellen kleinamplitudigen Prozessen zuordnen. Dies ist aber reine Spekulation. So schließt auch

¹ $\log T_1$ als Funktion der inversen Temperatur.

diese Analyse wie die Temperaturabhängigkeit des Debye-Waller-Faktors den Glasübergang nicht aus, ist für eine Untermauerung dieser Hypothese aber nicht signifikant genug.

6.3 Langsame Reorientierungsdynamik

Aus den Resultaten der einfachen Messungen der Temperaturabhängigkeit des Debye-Waller-Faktors und der Spin-Gitter-Relaxation können keine schnellen, kleinamplitudigen Sekundärprozesse des Glasübergangs im amorphen Eis geschlussfolgert werden. Die Stimulierten-Echo-Messungen zielen auf langsame Dynamik: auf die Strukturrelaxation deren Zeitkonstante an der kalorischen Glasübergangstemperatur 100 s beträgt. Diese lange Zeitkonstante kann aber nur bestimmt werden, wenn die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 noch deutlich länger ist. Sie limitiert das Experiment. Man erwartet, wie in Abschnitt 3.2 dargestellt, dass die Strukturrelaxation viel stärker von der Temperatur abhängt als die Spin-Gitter-Relaxation bei Temperaturen um T_g . Ein wichtiges Anzeichen des Glasübergangs ist das „Auseinanderlaufen“ der Temperaturabhängigkeit von τ_c und T_1 .

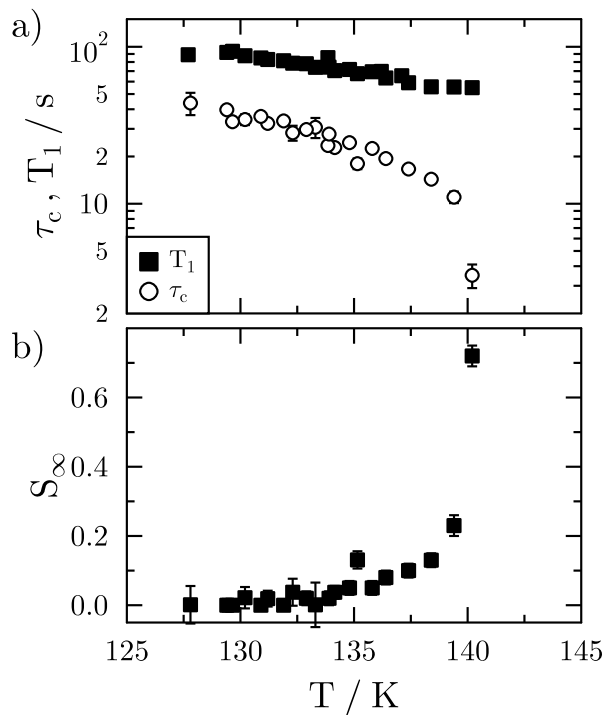


Abbildung 6.4: Erste Datenanpassung der Stimulierten-Echo-Amplituden führt zur Temperaturabhängigkeit
a) der Korrelationszeiten τ_c ($\tau = 7 \mu s$), ebenfalls dargestellt sind Spin-Gitter-Relaxationszeiten aus unabhängigen Experimenten
b) des Endzustands S_∞ ($\tau = 7 \mu s$).

In Abbildung 6.4a) ist die Temperaturabhängigkeit von T_1 und τ_c eines ersten

Temperaturscans mit Stimulierten-Echo-Experimenten ($\tau = 7 \mu\text{s}$) und T_1 -Messungen dargestellt. Bei 128 K sind die Zeitkonstanten lediglich um einen Faktor 2 getrennt. Tatsächlich laufen beide Zeitkonstanten mit steigender Temperatur auseinander, bis sie sich dann bei 140 K schließlich um mehr als eine Größenordnung unterscheiden. Danach kristallisiert die Probe vollständig innerhalb kurzer Zeit. So ermutigend dieses Verhalten ist, so enttäuschend ist die Temperaturentwicklung der Restkorrelation. Man erwartet für isotrope Reorientierung eine Restkorrelation von $S_\infty(\tau = 7 \mu\text{s}) \approx 0,10$ und für tetraedrische Reorientierung $S_\infty(\tau = 7 \mu\text{s}) \approx 0,25$ [24]. Bis zur Temperatur von 135 K ist $S_\infty = 0$. Dies deutet daraufhin, dass der Abfall der Stimulierten-Echo-Amplitude durch Magnetisierungszerfall bedingt ist. Somit sind die Zeitkonstanten τ_c unterhalb von 135 K nicht aussagekräftig. Oberhalb von 135 K steigt die Restkorrelation an, erreicht bei 140 K allerdings einen Wert von $S_\infty = 0,75$. Dies ist nicht vereinbar mit möglichen Reorientierungsprozessen.

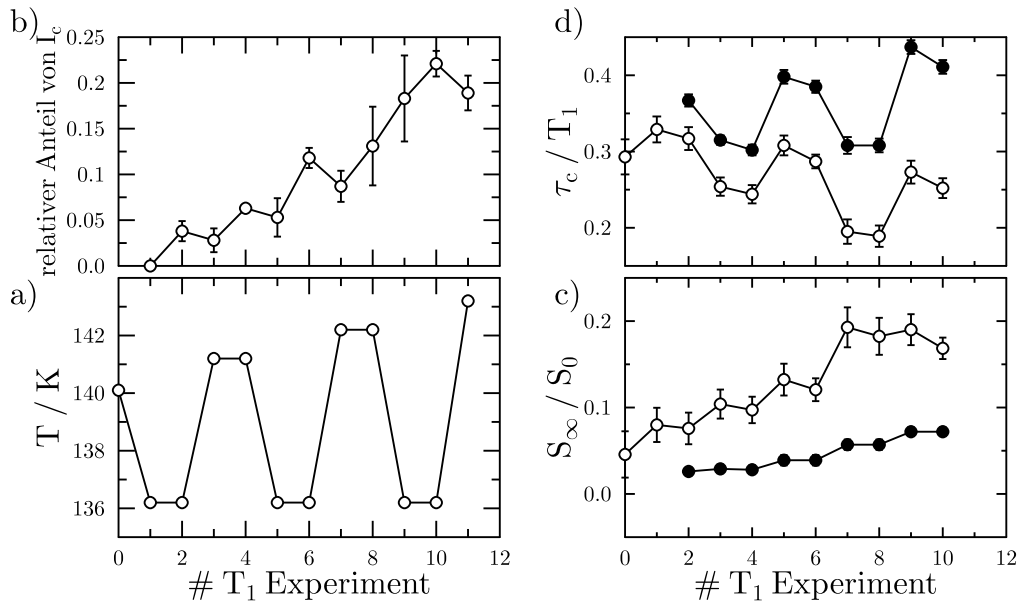


Abbildung 6.5: a) erneute Darstellung des Temperaturverlaufs in Abhängigkeit der T_1 -Experimentnummer (analog zu Abb. 5.11, b) relativer Anteil kubischen Eises (analog zu Abb. 5.11), Restkorrelation (c) S_∞/S_0 und Quotient der Zeitkonstanten τ_c/T_1 (d) als Funktion der T_1 -Experimentnummer ohne (○) und mit (●) Korrekturen bedingt durch kubisches Eis

Dieses Resultat führte im Projekt zu der Untersuchung auf graduelle Kristallisation. Die Analyse der die Stimulierten-Echo-Messungen umrahmenden T_1 -Experimente ist bereits in Abschnitt 5.4 diskutiert. In Abbildung 6.5a,b) ist dennoch der Tempe-

raturverlauf und der aus den T_1 -Messungen extrahierte relative Anteil kubischen Eises dargestellt. In Abbildung 6.5c,d) sind der Quotient τ_c/T_1 als Maß für das Auseinandergehen des Korrelationszerfalls und der Spin-Gitter-Relaxation, sowie die Restkorrelation für zwei Auswertungen dargestellt: die naive Datenanpassung (offene Symbole) zeigt ein deutliches Anwachsen der Restkorrelation und eine zunehmende Trennung der Zeitkonstanten mit fortschreitender Experimentnummer². Berücksichtigt man jedoch Anteile kubischen Eises (volle Symbole), so sind die Zunahme der Restkorrelation und die Abnahme von τ_c/T_1 deutlich schwächer. Erklären kann man dies dadurch, dass kubisches Eis in einem einkomponentigem Fit der Magnetisierungskurve für ein längeres T_1 sorgt und somit der Quotient τ_c/T_1 kleiner wird. Außerdem bleibt Signal von kubischem Eis in der Stimulierten-Echo-Amplitude erhalten. Es zerfällt nicht mit der LDA-Korrelation und LDA-Spin-Gitter-Relaxation, sondern erst bei viel längeren Zeiten mit T_1 von kubischem Eis. Eine Filterung mittels Wartezeit nach der Sättigungspulsfolge ist nicht zweckmäßig, da ja kürzere Wartezeiten zu einem kürzeren T_1 führen und somit die Trennung der Zeitskalen schlechter würde. Die typischerweise gewählten Wartezeiten von 400 s–600 s um 140 K sorgen dafür, dass alle LDA-Signalbeiträge, aber nur wenig Beiträge von kubischem Eis in den Messdaten enthalten sind. Es ist also möglich ausschließlich die LDA-Dynamik zu extrahieren. Auch in einfachen Temperaturscans mit schrittweisem Erwärmen werden ab einer Temperatur von 136 K wenige Prozent kubisches Eis beobachtet.

Die im Folgenden diskutierten Temperaturabhängigkeiten der Quotienten der Zeitkonstanten τ_c ($\tau = 7 \mu\text{s}$) und T_1 (Abb. 6.6a), Restkorrelation (Abb. 6.6b) und absoluten Zeitkonstanten (Abb. 6.7) sind von kubischem Eis bereinigt. Diese Resultate stellen somit die molekulare Dynamik von Wassermolekülen in der LDA Phase dar. Sie stammen aus Messungen an verschiedenen aus isotherm dekomprimiertem VHDA hergestellten LDA–II Proben.

Der Quotient der Zeitkonstanten als Maß für das „Auseinandergehen der Sche-re“ reduziert sich mit steigender Temperatur, bis schließlich ein Faktor 5 erreicht wird. Auch wenn die Trennung nicht sehr deutlich ist, lässt das Temperaturverhalten des Quotienten keinen Zweifel daran, dass langsame molekulare Reorientierungsdynamik im LDA–II mit dem Stimulierten-Echo-Experiment gemessen wurde. Zudem stammen die Resultate aus Messungen an verschiedenen Proben und Chargen. Es ist beinahe

²Vor und nach jedem Stimulierten-Echo-Experiment werden die Relaxationsparameter mit T_1 -Messungen bestimmt. Deshalb werden aus einem Stimulierten-Echo-Zerfall jeweils zwei Werte für die Restkorrelation und den Zeitenquotienten ermittelt.

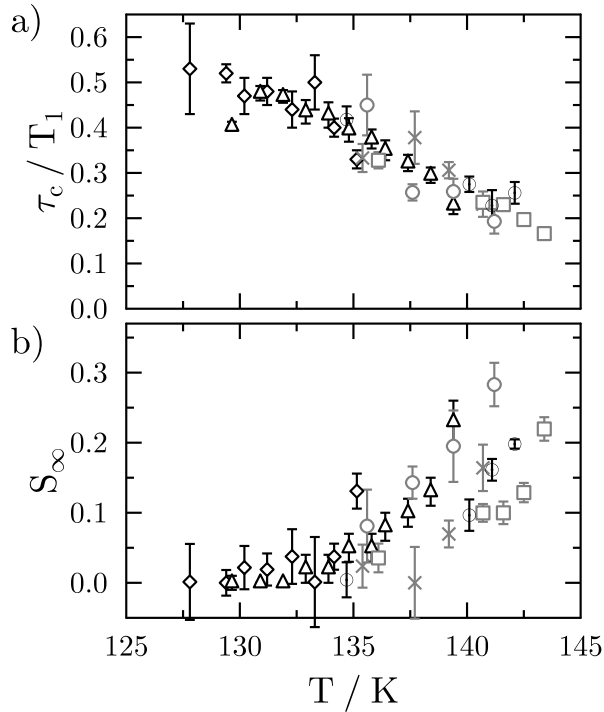


Abbildung 6.6: Nach Bereinigung der Stimulierten-Echo-Amplituden von Beiträgen durch kubisches Eis erhält man für verschiedene LDA-II Proben (angedeutet durch unterschiedliche Symbole) die Temperaturabhängigkeit a) des Quotienten aus Korrelationszeiten τ_c ($\tau = 7 \mu\text{s}$) und Spin-Gitter-Relaxationszeiten aus unabhängigen Experimenten b) des Endzustands S_∞ ($\tau = 7 \mu\text{s}$).

verwunderlich, dass die Quotienten der Zeitkonstanten in der Temperaturdarstellung auf einer Linie liegen, wenngleich die absoluten Korrelationszeiten und Spin-Gitter-Relaxationszeiten (vgl. Abb. 6.7) und insbesondere die Restkorrelation (Abb. 6.6b) zwischen verschiedenen Proben auch innerhalb einer Charge³ deutliche Unterschiede zeigen. Dies ist wohl durch die unterschiedliche Probengeschichte zu erklären. Dennoch kann aus der Temperaturabhängigkeit der Restkorrelation abgelesen werden, dass sie ab Temperaturen über 135 K Werte ungleich null annimmt. Bei der Temperatur von 135 K sind zudem die Zeitkonstanten um eine halbe Größenordnung getrennt. Damit markiert 135 K die untere Grenze für das Stimulierte-Echo-Experiment. Bei Temperaturen um 140 K nimmt die Restkorrelation mit $S_\infty(\tau = 7 \mu\text{s}) \approx 0,25$ Werte an, die tetraedrischer Reorientierungsdynamik entsprechen [24].

Es wird erwartet, dass bei längeren Evolutionszeiten, z. B. $\tau = 40 \mu\text{s}$, der Korrelationszerfall deutlicher von der Spin-Gitter-Relaxation getrennt ist. Wie Abbildung 6.7 zeigt, ist dies auch der Fall. $\tau_c(\tau = 40 \mu\text{s})$ zeigt dabei eine schwächere Temperaturabhängigkeit als $\tau_c(\tau = 7 \mu\text{s})$.

In Abbildung 6.8 sind die Korrelationszeiten der O-²H-Bindungsreorientierung logarithmisch über einer inversen Temperaturskala aufgetragen. Unter der Annahme

³Beispielsweise stammen die Daten \circ, \square von Messungen an Proben aus einer Herstellungscharge.

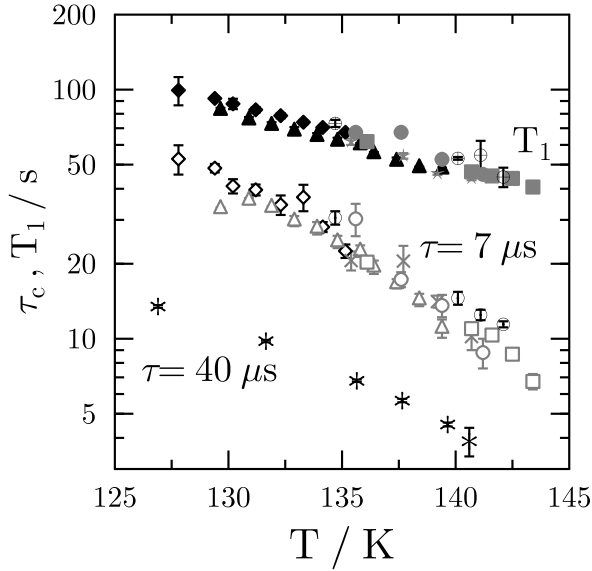


Abbildung 6.7: Temperaturabhängigkeit von T_1 und τ_c ($\tau = 7 \mu\text{s}, 40 \mu\text{s}$) für verschiedene Proben.

der Temperaturabhängigkeit von $\tau_c \propto \exp(E_A/kT)$ kann man aus der Geradensteigung eine Aktivierungsenergie von $(22,4 \pm 1,6) \text{ kJ/mol}$ ablesen. Dieser Wert ist typisch für die Bindungsstärke von Wasserstoffbrücken [36], unterscheidet sich aber von der diffusionskontrollierten Kristallisationskinetik in HGW mit einer Aktivierungsenergie von $(52 \pm 10) \text{ kJ/mol}$ ⁴ [43]. Dieses Arrhenius-artige Temperaturverhalten würde LDA-II der Kategorie der starken Glasbildner zuordnen [6].

Die Temperaturabhängigkeit der Debye-Relaxationszeiten erhalten aus Messungen mittels dielektrischer Spektroskopie an LDA-II⁵ ist zusammen mit den Korrelationszeiten der Stimulierten-Echo-Experimente in Abbildung 6.9 eingetragen. Sie ist ebenfalls Arrhenius-artig, die Zeiten sind sogar ähnlich, allerdings zeigen die Debye-Relaxationszeiten eine leicht stärkere Temperaturaktivierung. Diese Variation kann aber durch Isotopeneffekte, Verunreinigungen und Probengeschichte erklärt werden.

Die Debye-Relaxation wird als Flüssigkeitsdynamik interpretiert, da die Messresultate ausgeprägte Analogien zu Messungen am Glycerin zeigen [33]. Außerdem zeigen Penetrationsexperimente an sowohl Glycerin, Ethanol wie auch LDA-II, dass die Proben beim Erwärmen, im Falle von LDA-II bei 136 K, weich werden, also eine

⁴Allerdings wird auch eine Energieaktivierung der Strukturrelaxation in HGW von $\approx 55 \text{ kJ/mol}$ angegeben [55].

⁵nicht veröffentlichte Daten von Katrin Amann-Winkel, Philip H. Handle, Markus Seidl, Thomas Loerting, Catalin Gainaru, Helge Nelson, Roland Böhmer

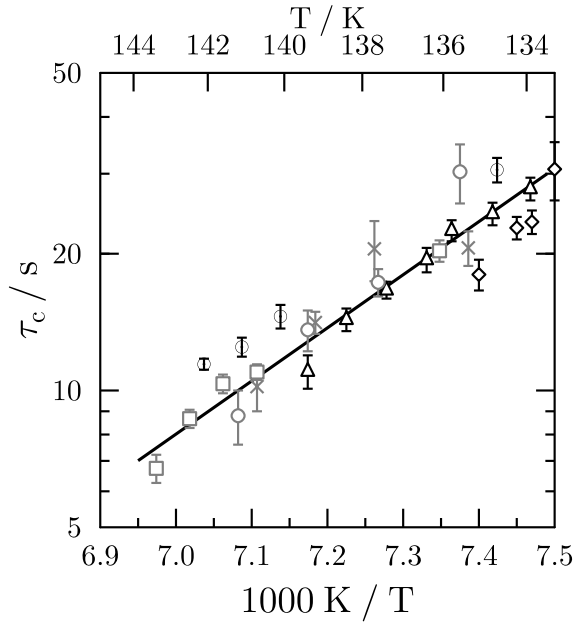


Abbildung 6.8: τ_c ($\tau = 7 \mu\text{s}$) als Funktion der inversen Temperatur. Die Gerade deutet eine Aktivierungsenergie von 22,4 kJ/mol an.

flüssigkeitsartige Viskosität haben [33].

Entsprechend kann man die hier beobachtete Dynamik als Strukturrelaxation interpretieren.

Mit der Restkorrelation $S_\infty(\tau = 7 \mu\text{s}) \approx 0,25$ und dem Temperaturverhalten von τ_c ist aber noch nicht die Frage des Reorientierungsmechanismus geklärt. Eine vollständige Aufnahme von $S_\infty(\tau)$ verbunden mit Simulationen oder ein 2D Spektrum könnten die Geometrie der Dynamik identifizieren. Die Interpretation der Resultate der Stimulierten-Echo-Experimente kann nur durch Vergleich mit identifizierten Bewegungsmechanismen in der Literatur erfolgen.

Diese tetraedrische Reorientierungsdynamik mit einer für Wasserstoffbrücken typischen Temperaturaktivierung ist womöglich analog zu dem tetraedrischen Vier-Platz-Sprungmechanismus mit der Korrelationszeit τ_c^f in kristallinem hexagonalem Eis I_h [36]. Deswegen sind zu den Korrelationszeiten der LDA Reorientierungsdynamik in Abbildung 6.9 auch Korrelationszeiten von hexagonalem Eis, die mit verschiedenen NMR Methoden bestimmt wurden, und Relaxationszeiten aus Messungen mittels dielektrischer Spektroskopie an hexagonalem Eis I_h eingetragen [9, 61, 62, 91].

Die Debye-Relaxationszeiten τ_d der Dielektrik ändern ihre Temperaturabhängigkeit bei ≈ 220 K. Bei tiefen Temperaturen erklärt man das Verhalten durch „extrinsische Relaxation“, d. h. eine konstante Konzentration von Punktdefekten führt zu Debye-Relaxation. Die Aktivierungsenergien werden als Energiebarriere für Punktde-

fektmigration interpretiert. Die absoluten Zeitkonstanten hängen von der Reinheit der Probe ab [4, 53]. Bei hohen Temperaturen wird die stärkere Temperaturaktivierung durch „intrinsische Relaxation“ beschrieben. Dabei werden Defekte erzeugt und die Aktivierungsenergie ist durch Energiebarrieren für Defektbildung und Defektmigration bestimmt [53].

Bei hohen Temperaturen stimmen die Zeitkonstanten der Debye-Relaxation τ_d mit der Zeitkonstanten der interstitiellen Protonendiffusion im hexagonalen Eis τ_c^s überein [36]. Bei tiefen Temperaturen allerdings zeigt die Debye-Relaxation die gleiche Temperaturabhängigkeit wie die schnelle tetraedrische Reorientierungsdynamik, charakterisiert durch τ_c^f [36]. Unterschiede der absoluten Zeiten werden durch Reinheit der Probe begründet. Damit ist die Debye-Relaxation durch Diffusion von Bjerrum-Defekten bedingt, d.h. durch einen Bjerrum-Defekt induzierten tetraedrischen Sprungmechanismus [36].

Die Temperaturabhängigkeit der so interpretierten Zeitkonstanten der Debye-Relaxation stimmt mit den gemessenen Korrelationszeiten der O-²H Bindungsreorientierung im LDA überein. Dies legt einen Reorientierungsmechanismus im LDA als lokalen Bjerrum-Defekt induzierten Tetraeder-Platzsprung nahe.

Ist dies der Mechanismus der Strukturrelaxation? Ein Mechanismus, der LDA direkt mit der lokalen Dynamik und lokalen Struktur im hexagonalen Eis in Verbindung bringt und analog zu vorherigen Arbeiten als kristallartig, d.h. Defektdiffusion in tetraedrischem Wasserstoffbrückennetzwerk mit großen defektfreien Domänen unter Ermangelung translationaler Periodizität [2, 4, 5], bezeichnet werden könnte?

Handelt es sich beim LDA-II um ultraviskoses Wasser, wäre dies nicht der einzige experimentelle Befund, wo in der Flüssigkeit Festkörperdynamik gefunden wird. Denn auch mit inelastischer Röntgenstreuung beobachtete hochfrequente Dynamik in flüssigem Wasser bei 5°C zeigt zwei Moden: eine hydrodynamische und eine kristallartige [95]. Darf mikroskopische Dynamik von flüssigem Wasser auch unterhalb der Schmelztemperatur kristallartig sein? Ja!

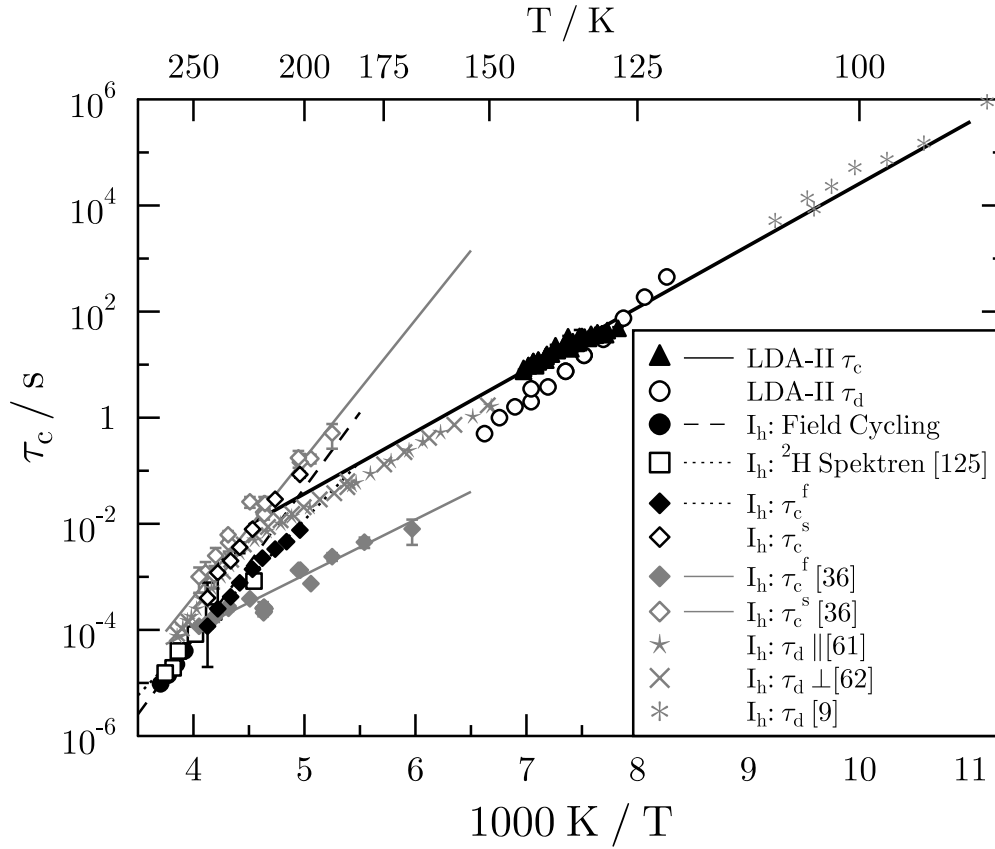


Abbildung 6.9: Arrhenius-Auftragung der Stimulierten-Echo- und Dielektrik-Korrelationszeiten von LDA (τ_c, τ_d) und kristallinem hexagonalem Eis I_h , erhalten aus Field-Cycling-Messungen, 2H -Spektrenanalyse [125], widersprüchlichen Stimulierten-Echo-Messungen (\diamond , \blacklozenge [36]) und Dielektrik-Relaxationszeiten aus der Literatur [9, 61, 62]. Als Orientierungshilfe sind die jeweiligen Temperaturabhängigkeiten durch Geraden eingezeichnet.

Kapitel 7

Zusammenfassung

Neutronenstreuung und ^2H -NMR-Experimente sind bestens geeignet amorphe Eise zu charakterisieren. Vergleicht man das ^2H -Spin-Gitter-Relaxationsverhalten verschiedener amorpher Eise bei Atmosphärendruck, kann man sie in zwei Kategorien, hochdichte und niedrigdichte Phasen, einteilen (vgl. Abb. 2.6 und Ref. [82]).

Was das hochdichte amorphe Eis betrifft, so gibt es starke Unterschiede in den Relaxationsparametern und ihren Transformationen in die niedrigdichte Form. Dies deutet an, dass hochdichte Phasen nicht relaxiert bzw. nicht annealed sind. Eine dieser Unterzustände, eHDA scheint der hochdichte Zustand zu sein, der am nächsten zum metastabilen Equilibrium ist. Dies zeigt sich durch reproduzierbare T_1 -Relaxationszeiten und den scharfen Übergang von eHDA ins LDA-II.

Sowohl Strukturanalyse als auch ^2H -Spin-Gitter Relaxation und ^2H -Linienformanalyse zeigen einen scharfen Übergang von eHDA zu LDA-II bei 123 K. Dies ist in Übereinstimmung mit anderen Techniken [90, 124].

Im Gegensatz dazu gibt es im niedrigdichten amorphen Eis wenig Schwankungen in der ^2H -Spin-Gitter-Relaxationszeit. Neben weiteren Gemeinsamkeiten zeigt der zweite Parameter der Spin-Gitter-Relaxationszeit, der Kohlrausch Exponent β , unbeständige Schwankungen zwischen verschiedenen Proben. Dies deutet an, dass kleinste Unterschiede in der Probenherstellung und Probengeschichte zu subtilen Änderungen der Probeneigenschaften führt. Eine Ausnahme bildet wohl die Beobachtung, dass β von eHDA immer größer als in der niedrigdichten Form ist.

Neu ist, dass LDA-II eine Kristallisationstemperatur von 150 K hat. Wohin HGW bereits bei 136 K beginnt zu kristallisieren. LDA-I transformiert sogar 14 K früher als LDA-II, wenn man die Proben stündlich um 2 K erwärmt [35]. LDA-II

ist stabiler gegen Kristallisation als LDA–I. Diese verbesserte thermische Stabilität durch einen veränderten Präparationspfad stimmt mit Beobachtungen von Elsaesser *et al.* mittels Röntgendiffraktometrie und kalorimetrischen Messungen überein [20].

NMR-Spin-Gitter-Relaxation und der Debye-Waller-Faktor untersuchen schnelle Prozesse. Die Temperaturabhängigkeit des Debye–Waller Faktors zeigt eine kleine Anomalie unterhalb von T_g in einigen Proben. Dies suggeriert das Einsetzen möglicher Vorläuferprozesse des Glasübergangs. Sind die Abweichungen von harmonischen Verhalten zwar schwach in protonierten Proben zu sehen (Abb. 6.2), wird dieser Befund nicht durch Daten an deuterierten Proben untermauert. Die Ergebnisse der Spin–Gitter Relaxation erlauben ebenfalls keine Schlussfolgerungen bezüglich der Frage des möglichen Glasübergangs zu ziehen.

^2H -Stimulierte-Echo-Experimente zeigen das Einsetzen ultralangamer, möglicherweise tetraedrischer, Reorientierungsdynamik auf einer Zeitskala von 5 s \cdots 50 s. Da Spin-Gitter-Relaxation mit dem Stimulierten-Echo-Korrelationszerfall konkurriert, begrenzt die Relaxation die Anwendbarkeit des Stimulierten-Echo-Experiments bei tiefen Temperaturen (hier ≈ 135 K). Die obere Temperaturgrenze ist durch die Kristallisation der Proben gegeben. Oberhalb von 135 K kristallisieren die Proben graduell (irreversibel) bis zur vollständigen Kristallisation bei 143 K. Dennoch können in diesem kleinen Temperaturintervall Zeitkonstanten molekularer Reorientierungsdynamik im LDA–II extrahiert werden. Diese Zeitkonstanten zeigen ein Arrhenius-artiges Temperaturverhalten. Dies würde, im Falle von Gläsern, LDA–II starken Glasbildnern, insbesondere Netzwerkgläsern, zuordnen. Extrapolation dieses Temperaturverhaltens auf eine Korrelationszeit von 100 s führt zu einer kalorischen Glasübergangstemperatur von $T_g \approx 126$ K, was auch sinnvoll erscheint, sind doch die Heizraten viel niedriger als in DSC-Messungen.

Selbst wenn Kristallisation innerhalb der Dauer eines Stimulierten-Echo-Experiments beobachtbar ist, ist die Strukturrelaxation schneller als die Kristallisation zu kubischem Eis. Demnach deutet der Korrelationszerfall im Kontext mit Resultaten aus der dielektrischen Spektroskopie und Penetrationsexperimenten auf einen Glasübergang von LDA–II hin. LDA–II wäre somit der glasartige Zustand von Wasser bei Atmosphärendruck.

Kapitel 8

Summary

Neutron scattering and ^2H NMR experiments present sensitive tools for the characterization of amorphous ices. Having compared the ^2H spin–lattice relaxation behaviour of many different forms of amorphous ice at ambient pressure, they can be attributed to two basic categories, high density and low density states (see Fig. 2.6 and Ref. [82]).

As far as the high density states are concerned, there are strong variations in the relaxation parameters and in their transition temperatures to the low density states. This indicates that most of these high density amorphous ices are not relaxed or annealed ones. One of these forms, eHDA appears to be closest to metastable equilibrium which is experimentally manifested by its reproducible T_1 relaxation times and its sharp transition temperature to LDA–II.

Structure analysis as well as ^2H spin–lattice relaxation and ^2H lineshape analysis monitor that the sharp transformation of eHDA to LDA–II appears at 123 K in agreement with different techniques [90, 124].

In contrast, the low density amorphous ices exhibit variability in the ^2H NMR spin–lattice relaxation times. Beyond all common properties, our second NMR parameter, the Kohlrausch exponent β , shows quite erratic variations from one sample to the other. This indicates that sample preparation and sample history lead to subtle variations of the sample properties. One exception seems to be that in the most relaxed high density form (eHDA), β tends to be larger than in the subsequent low density amorphous ice.

A novel finding is that the LDA–II produced in this way shows a crystallization temperature of about 150 K, whereas the crystallization of HGW already starts at 136 K. LDA–I even crystallizes 14 K lower than LDA–II when heating the system in

steps of 2 K every few hours [35]. LDA-II is more stable against crystallization than LDA-I. This enhanced stability of differently produced low density amorphous ices towards crystallization is in agreement with observations by Elsaesser *et al.* using X-ray diffraction and calorimetric measurements [20].

NMR spin–lattice relaxation and the Debye–Waller factor probe rather fast processes. The temperature dependence of the Debye–Waller factor can identify a very weak sub- T_g anomaly in some of the samples, suggesting possible precursor dynamics below the caloric glass transition onset. While these deviations from harmonic behaviour are slightly visible in the hydrogenated samples (Fig. 6.2), they cannot be corroborated with certainty from the data obtained from deuterated samples. From the results of NMR spin–lattice relaxation, I can draw no conclusions on the question of the existence of glass transition anomalies.

The ^2H stimulated echo experiments indicate emerging ultraslow, maybe tetrahedral, reorientational motion on a timescale of 5 s \cdots 50 s. Since spin–lattice relaxation competes with the stimulated echo correlation decay, relaxation limits applicability of the stimulated echo experiment at lower temperatures (here ≈ 135 K). The upper temperature limit of the experiments is given by crystallization of the samples. Above 135 K the samples gradually crystallize (irreversibly) up to complete crystallization at about 143 K. Nevertheless, in this rather small temperature range, time constants of molecular reorientational dynamics in LDA–II can be extracted. Those time constants show an Arrhenius–like temperature dependence. In terms of glassy materials this would attribute LDA–II to strong glass–formers, i.e. network glasses. Extrapolation of this Arrhenius behaviour to a correlation time of 100 s suggests a caloric glass transition temperature $T_g \approx 126$ K which seems to be suitable since the heating rate is much smaller as compared to DSC scans.

Even if gradual crystallization is visible within the duration of a stimulated echo experiment, the observed structural relaxation is faster than crystallization towards cubic ice and is in combination with recent findings from dielectric spectroscopy and penetration experiments a strong hint for a glass transition of LDA–II being the glassy counterpart of liquid water at atmospheric pressure.

Anhang A

Pulsfolge und Phasenzyklus

Im Stimulierten-Echo-Experiment wird eine Phasenkorrelationsfunktion gemessen. Dazu benötigt man experimentell eine Pulsfolge, die mindestens aus drei Hochfrequenzpulsen besteht. Im Folgenden wird der nächst kompliziertere Fall mit vier Pulsen im Detail beschrieben. Denn diese Pulssequenz wurde bei den meisten Messungen verwendet.

Im Experiment gelingt es nie die Pulslängen so einzustellen, dass sich exakt die gewünschten Drehwinkel ergeben. Dieses Artefakt und Signalbeiträge durch sich während der Mischzeit aufbauende Magnetisierung (Spin-Gitter-Relaxation) können durch *Phasenzyklen* eliminiert werden. Dabei werden die Phasen einzelner Pulse um 180° umgekehrt ($X \rightarrow -X, Y \rightarrow -Y$) und die Signale mit unterschiedlichen Empfängerphasen-Kombinationen aufaddiert. Die ungewünschten Signalbeiträge mitteln sich heraus.

Die Spindichtematrix $\hat{\rho}$ wird zur Berechnung von NMR-Pulsfolgen nach den acht irreduziblen Tensoroperatoren entwickelt:

$$\hat{\rho}(t) = \sum_{l=1}^2 \sum_{m=-l}^l a_{lm}(t) \hat{T}_{lm} \quad (\text{A.1})$$

hier angegeben für die kartesischen Komponenten des Spinoperators $\hat{\mathbf{I}}$ [107, 102]:

$$\begin{aligned}\hat{T}_{10} &= \hat{I}_z \\ \hat{T}_{1\pm 1} &= \mp \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{I}_x \pm i\hat{I}_y) \\ \hat{T}_{20} &= \frac{1}{\sqrt{6}}(3\hat{I}_z^2 \pm \hat{\mathbf{I}}^2) \\ \hat{T}_{2\pm 1} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{T}_{10}\hat{T}_{1\pm 1} + \hat{T}_{1\pm 1}\hat{T}_{10}) \\ \hat{T}_{2\pm 2} &= \hat{T}_{1\pm 1}^2\end{aligned}$$

Die Wirkung von Hochfrequenzpulsen auf die Spindichtematrix ist gegeben durch

$$\hat{\rho}(t_+) = e^{-i\phi\hat{I}_\alpha} \hat{\rho}(t_-) e^{i\phi\hat{I}_\alpha}, \quad \alpha = x, y \quad (\text{A.2})$$

Die Ergebnisse sind für die verschiedenen Tensoroperatoren, aus denen die Dichtematrix bestehen kann, in Tabelle A.1 in der Basis der physikalischen Observablen entsprechenden hermiteschen Operatoren aufgelistet.

Zwischen den Pulsen unterliegt das Spin-Ensemble der Quadrupol-Wechselwirkung:

$$\hat{\rho}(t + t_0) = e^{-i\sqrt{\frac{2}{3}}\omega\hat{T}_{20}t} \hat{\rho}(t_0) e^{i\sqrt{\frac{2}{3}}\omega\hat{T}_{20}t} \quad (\text{A.3})$$

Die zeitliche Propagation der Spinoperatoren ist in Tabelle A.2 angegeben. Mit Hilfe dieser Tabellen wird die Entwicklung des Dichteoperators $\hat{\rho}$ durch Anwendung einer Puls-Sequenz bestehen aus vier Pulsen $\alpha_Y - \tau_1 - \beta_Y - t_m - \gamma_Y - \Delta - \delta_X - \tau'_2$ berechnet. Beginnend mit der Zeeman-Magnetisierung, ist der Dichteoperator vor dem ersten Puls gegeben durch

$$\hat{\rho}(0_-) = \hat{I}_z$$

Der erste Puls dreht um die Y -Achse:

$$\hat{\rho}_{\alpha_Y}(0_+) = \cos \alpha \hat{I}_z + \sin \alpha \hat{I}_x$$

Während der Evolutionszeit τ_1 entwickelt sich der die Spindichtematrix zu

$$\hat{\rho}_{\alpha_Y}(\tau_{1-}) = \cos \alpha \hat{I}_z + \cos(\omega_1 \tau_1) \sin \alpha \hat{I}_x + \sin(\omega_1 \tau_1) \sin \alpha \hat{D}_{yz}$$

| $\hat{\rho}(t_-)$ | $e^{-i\phi\hat{I}_x}\hat{\rho}(t_-)e^{i\phi\hat{I}_x}$ | $e^{-i\phi\hat{I}_y}\hat{\rho}(t_-)e^{i\phi\hat{I}_y}$ |
|--|--|--|
| $\hat{I}_z = \hat{T}_{10}$ | $\cos\phi\hat{I}_z - \sin\phi\hat{I}_y$ | $\cos\phi\hat{I}_z + \sin\phi\hat{I}_x$ |
| $\hat{I}_x = -\frac{1}{2}(\hat{T}_{11} - \hat{T}_{1-1})$ | \hat{I}_x | $\cos\phi\hat{I}_x - \sin\phi\hat{I}_z$ |
| $\hat{I}_y = -\frac{i}{2}(\hat{T}_{11} + \hat{T}_{1-1})$ | $\cos\phi\hat{I}_y + \sin\phi\hat{I}_z$ | \hat{I}_y |
| $\hat{D}_{z^2} = \sqrt{2}\hat{T}_{20}$ | $\frac{1}{2}(3\cos^2\phi - 1)\hat{D}_{z^2}$ | $\frac{1}{2}(3\cos^2\phi - 1)\hat{D}_{z^2}$ |
| | $-\frac{\sqrt{3}}{2}\sin^2\phi\hat{D}_{x^2-y^2}$ | $+\frac{\sqrt{3}}{2}\sin^2\phi\hat{D}_{x^2-y^2}$ |
| | $-\frac{\sqrt{3}}{2}\sin 2\phi\hat{D}_{yz}$ | $-\frac{\sqrt{3}}{2}\sin 2\phi\hat{D}_{xz}$ |
| $\hat{D}_{xz} = -(\hat{T}_{21} - \hat{T}_{2-1})$ | $\cos\phi\hat{D}_{xz} - \sin\phi\hat{D}_{xy}$ | $\cos 2\phi\hat{D}_{xz}$ |
| | | $-\frac{\sqrt{3}}{2}\sin 2\phi\hat{D}_{z^2}$ |
| | | $+\frac{1}{2}\sin 2\phi\hat{D}_{x^2-y^2}$ |
| $\hat{D}_{yz} = i(\hat{T}_{21} + \hat{T}_{2-1})$ | $\cos 2\phi\hat{D}_{yz}$ | $\cos\phi\hat{D}_{yz} + \sin\phi\hat{D}_{xy}$ |
| | $+\frac{\sqrt{3}}{2}\sin 2\phi\hat{D}_{z^2}$ | |
| | $+\frac{1}{2}\sin 2\phi\hat{D}_{x^2-y^2}$ | |
| $\hat{D}_{xy} = -i(\hat{T}_{22} - \hat{T}_{2-2})$ | $\cos\phi\hat{D}_{xy} + \sin\phi\hat{D}_{xz}$ | $\cos\phi\hat{D}_{xy} - \sin\phi\hat{D}_{yz}$ |
| $\hat{D}_{x^2-y^2} = \hat{T}_{22} + \hat{T}_{2-2}$ | $(1 - \frac{1}{2}\sin^2\phi)\hat{D}_{x^2-y^2}$ | $(1 - \frac{1}{2}\sin^2\phi)\hat{D}_{x^2-y^2}$ |
| | $-\frac{\sqrt{3}}{2}\sin^2\phi\hat{D}_{z^2}$ | $+\frac{\sqrt{3}}{2}\sin^2\phi\hat{D}_{z^2}$ |
| | $-\frac{1}{2}\sin 2\phi\hat{D}_{yz}$ | $-\frac{1}{2}\sin 2\phi\hat{D}_{xz}$ |

Tabelle A.1: Wirkung von HF-Pulsen auf die Dichtematrix

Gleich nach dem zweiten Puls ergibt sich

$$\begin{aligned}\hat{\rho}_{\dots\beta_Y}(\tau_{1+}) &= \cos\alpha \cos\beta\hat{I}_z + \cos\alpha \sin\beta\hat{I}_x + \sin\alpha \cos(\omega_1\tau_1) \cos\beta\hat{I}_x \\ &\quad - \sin\alpha \cos(\omega_1\tau_1) \sin\beta\hat{I}_z + \sin\alpha \sin(\omega_1\tau_1)[\cos\beta\hat{D}_{yz} + \sin\beta\hat{D}_{xy}]\end{aligned}$$

Durch Anwendung des Phasenzuklus (vgl. Tabelle A.3) mitteln sich sogenannte *Einfach-* und *Doppelquantenkohärenzen* heraus. Es bleibt

$$\hat{\rho}_{\dots\beta_Y}(\tau_+) = \underbrace{\sin\alpha \sin\beta \sin(\omega_1\tau_1)}_A \hat{D}_{xy} - \underbrace{\sin\alpha \sin\beta \cos(\omega_1\tau_1)}_B \hat{I}_z$$

übrig. Während der Mischzeit t_m ändern die Spins nur ihre Frequenz von ω_1 auf ω_2 .

$$\hat{\rho}_{\dots\beta_Y}(\tau + t_m-) = \hat{\rho}_{\dots\beta_Y}(\tau_+)$$

| $\hat{\rho}(t_0)$ | $\hat{\rho}(t + t_0)$ | $\hat{\rho}(t_0)$ | $\hat{\rho}(t + t_0)$ |
|-------------------|--|---------------------|--|
| \hat{I}_z | \hat{I}_z | \hat{D}_{xz} | $\cos(\omega t)\hat{D}_{xz} + \sin(\omega t)\hat{I}_y$ |
| \hat{I}_x | $\cos(\omega t)\hat{I}_x + \sin(\omega t)\hat{D}_{yz}$ | \hat{D}_{yz} | $\cos(\omega t)\hat{D}_{yz} - \sin(\omega t)\hat{I}_x$ |
| \hat{I}_y | $\cos(\omega t)\hat{I}_y - \sin(\omega t)\hat{D}_{xz}$ | \hat{D}_{xy} | \hat{D}_{xy} |
| \hat{D}_{z^2} | \hat{D}_{z^2} | $\hat{D}_{x^2-y^2}$ | $\hat{D}_{x^2-y^2}$ |

Tabelle A.2: Zeitliche Propagation des Spinensembles unter Quadrupol-Wechselwirkung

Der dritte Puls dreht auch um die Y -Achse

$$\begin{aligned}\hat{\rho}_{\dots-\gamma_Y}(\tau + t_{m+}) &= A \cos \gamma \hat{D}_{xy} - A \sin \gamma \hat{D}_{yz} \\ &\quad - B \cos \gamma \hat{I}_z - B \sin \gamma \hat{I}_x\end{aligned}$$

Nach diesem Puls propagiert das Spinensemble während des Zeitintervalls Δ unter der Quadrupol-Wechselwirkung:

$$\begin{aligned}\hat{\rho}_{\dots-\gamma_Y}(\tau + t_m + \Delta_-) &= A \cos \gamma \hat{D}_{xy} - B \cos \gamma \hat{I}_z \\ &\quad + \underbrace{[A \sin \gamma \sin(\omega_2 \Delta) - B \sin \gamma \cos(\omega_2 \Delta)]}_{C} \hat{I}_x \\ &\quad - \underbrace{[A \sin \gamma \cos(\omega_2 \Delta) + B \sin \gamma \sin(\omega_2 \Delta)]}_{D} \hat{D}_{yz}\end{aligned}$$

Damit das Signal nach der Totzeit des Spektrometers ausgelesen werden kann, wird eine Echosequenz angefügt.

$$\begin{aligned}\hat{\rho}_{\dots-\delta_X}(\tau + t_m + \Delta_+) &= A \cos \gamma [\cos \delta \hat{D}_{xy} + \sin \delta \hat{D}_{xz}] \\ &\quad - B \cos \gamma [\cos \delta \hat{I}_z - \sin \delta \hat{I}_y] + C \hat{I}_x \\ &\quad - D [\cos 2\delta \hat{D}_{yz} + \frac{\sqrt{3}}{2} \sin 2\delta \hat{D}_{z^2} + \frac{1}{2} \sin 2\delta \hat{D}_{x^2-y^2}]\end{aligned}$$

Durch Zyklisieren der Echosequenz mitteln sich die $\sin n\delta$ -Terme weg

$$\begin{aligned}\hat{\rho}_{\dots-\delta_X}(\tau + t_m + \Delta_+) &= A \cos \gamma \cos \delta \hat{D}_{xy} - B \cos \gamma \cos \delta \hat{I}_z \\ &\quad + C \hat{I}_x - D \cos 2\delta \hat{D}_{yz}\end{aligned}$$

Das NMR-Signal wird durch Spurbildung der Dichtematrix berechnet. Es werden des-

wegen alle Komponenten weg gelassen, die zum Zeitpunkt τ'_2 nach dem vierten Puls bei der Spurbildung nicht beitragen.

$$\hat{\rho}_{\dots-\delta_x}(\tau + t_m + \Delta + \tau'_2) = C \cos(\omega_2 \tau'_2) \hat{I}_x + D \cos 2\delta \sin(\omega_2 \tau'_2) \hat{I}_x$$

Man erhält für das NMR-Signal:

$$S(\tau_1, \tau'_2) = \text{Tr}\{(\hat{I}_x + i\hat{I}_y)\hat{\rho}(\tau + t_m + \Delta + \tau'_2)\} \quad (\text{A.4})$$

Setzt man nun $\tau_2 = \tau'_2 - \Delta$ und $\delta = \pi/2$, dann erhält man mit trigonometrischen Beziehungen

$$S(\tau_1, \tau_2) = -\sin \alpha \sin \beta \sin \gamma \cos(\omega_1 \tau_1) \cos(\omega_2 \tau_2) \quad (\text{A.5})$$

$$= -\langle \cos(\omega_1 \tau_1) \cos(\omega_2 \tau_2) \rangle \quad (\text{A.6})$$

Dieses NMR-Signal entspricht dem Kosinus-Anteil der Korrelationsfunktion 3.2. Die trigonometrischen Umformungen im letzten Schritt sind nur möglich, wenn $\delta = \pi/2$ gilt. Dies ist wie bei allen anderen Pulsen schwer zu realisieren. Wie man sieht, ist das Signal maximal, wenn man $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$ setzt. Für diese Pulse ist dies jedoch nicht kritisch, da sich mit dem Phasenzklus Beiträge durch nicht korrekt eingestellte Pulslängen heraus mitteln. In Tabelle A.3 finden sich 16 Phasenkombinationen der sogenannten *Zeeman-Pulsfolge*, die in den durchgeführten Simulierten Echo Experimenten verwendet wurden.

Möchte man die Sinus-Korrelationsfunktion messen, muss die *Spin Alignment-Pulsfolge* zur Erzeugung des Stimulierten-Echos verwendet werden. Dabei ist ein anderer Phasenzklus zu beachten.

| # | α | β | γ | δ | Det. | |
|----|----------|---------|----------|----------|------|-----|
| 1 | +Y | +Y | +Y | +X | +X | (a) |
| 2 | +Y | -Y | +Y | +X | -X | |
| 3 | -Y | +Y | +Y | +X | -X | (b) |
| 4 | -Y | -Y | +Y | +X | +X | |
| 5 | +X | +X | +Y | +X | +X | (c) |
| 6 | +X | -X | +Y | +X | -X | |
| 7 | -X | +X | +Y | +X | -X | |
| 8 | -X | -X | +Y | +X | +X | |
| 9 | +Y | +Y | +Y | -X | +X | (d) |
| 10 | +Y | -Y | +Y | -X | -X | |
| 11 | -Y | +Y | +Y | -X | -X | |
| 12 | -Y | -Y | +Y | -X | +X | |
| 13 | +X | +X | +Y | -X | +X | |
| 14 | +X | -X | +Y | -X | -X | |
| 15 | -X | +X | +Y | -X | -X | |
| 16 | -X | -X | +Y | -X | +X | |

Tabelle A.3: Phasenzyklisierung für die Zeeman–Pulsfolge zur Erzeugung eines Stimulierten Echos (Vier–Pulsfolge). Minimaler Phasenzklus: (a) Grundsequenz zur Elimination von Beiträgen durch Spin–Gitter–Relaxation, (b) Einquantenkohärenzen während der Mischzeit eliminieren, (c) Doppelquantenkohärenzen während der Mischzeit eliminieren (falls notwendig), (d) Echosequenzen am Ende der Pulsfolge zyklisieren. Des Weiteren können alle Phasen simultan um $\pm 90^\circ$ und 180° verschoben werden. Der maximale Zyklus besteht aus 64 Teilfolgen.

Stellt man Evolutionszeiten ein, die länger als die Totzeit sind, benötigt man den Puls δ nicht (Drei–Pulsfolge) und die Zeilen 9-16 entfallen.

Anhang B

Details des Magnetisierungsaufbaus in HGW

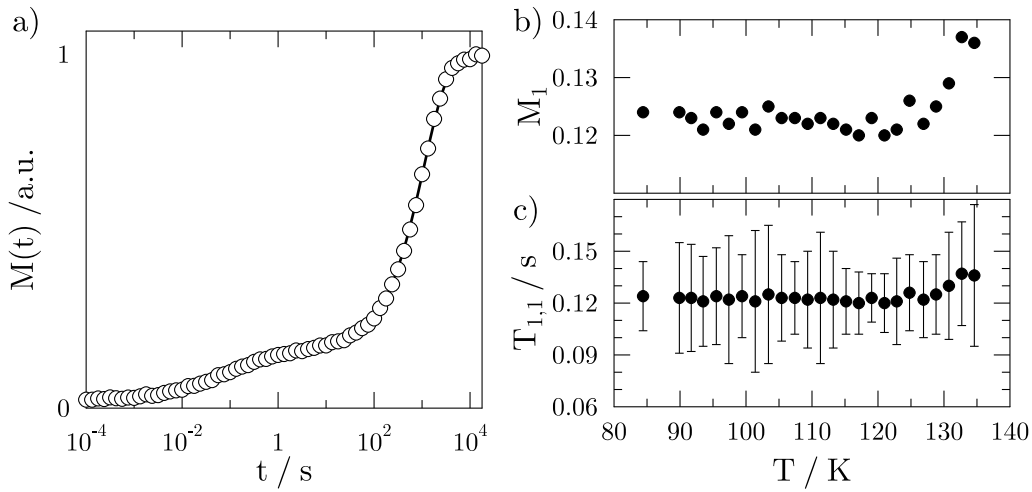


Abbildung B.1: a) Magnetisierungsaufbaukurve $M(t)$ von HGW
b) Amplitude M_1 der ersten Komponente als Funktion der Temperatur
c) Temperaturabhängigkeit von $T_{1,1}$.

Die Magnetisierungsaufbaukurven (Abb. B.1a) zeigen immer ein bimodales Verhalten. Dementsprechend werden die Daten mit

$$M(t) = M_0 \cdot \left(1 - M_1 \exp \left[-\frac{t}{T_{1,1}} \right] - M_{\text{HGW}} \exp \left[-\left(\frac{t}{T_{\text{HGW}}} \right)^{\beta_{\text{HGW}}} \right] \right) \quad (\text{B.1})$$

angepasst, wobei für die erste Stufe ein monoexponentieller Aufbau mit der Amplitu-

de M_1 und Zeitkonstanten $T_{1,1}$ für die zweite Komponente eine gestreckt exponentielle Funktion gewählt wird. Die Amplitude M_1 (Abb. B.1b) und Zeitkonstanten $T_{1,1}$ (Abb. B.1b) sind unabhängig von der Temperatur. Vermutlich sorgen paramagnetische Zentren, die bei der Herstellung entstehen, für die erste Stufe im Magnetisierungsaufbau. Auch bei der Probenvorbereitung merkt man, dass HGW elektrostatisch geladen ist, denn es ist schwierig kleine Probenstücke von Pinzette und Skalpell zu lösen.

Da diese erste Stufe gut von der zweiten Komponente getrennt ist, kann man HGW-Spin-Gitter-Relaxationsparameter T_1^{HGW} und β_{HGW} erhalten. Deren Temperaturverhalten ist ausführlich in Kapitel 5 diskutiert.

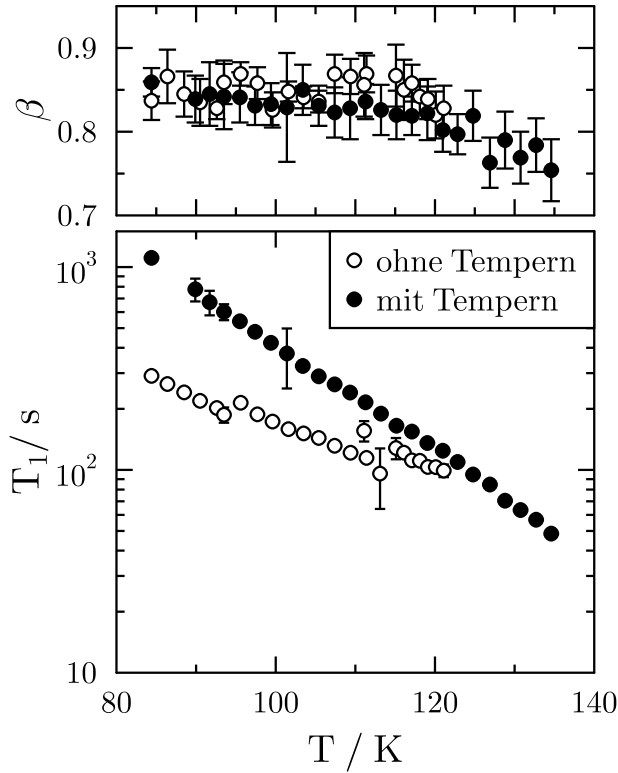


Abbildung B.2: T_1 und β von HGW als Funktion der Temperatur.

Bei HGW muss außerdem beachtet werden, dass man das Probenmaterial bei 130 K tempert. Ansonsten erhält man bei tieferen Temperaturen ein anderes $T_1(T)$ -Verhalten (Abb. B.2). Eine starke Streuung der Messresultate bei nicht-getemperten Proben beobachtet man auch in anderen Experimenten [66]. Das Tempern bewirkt ein Ausheilen von Inhomogenitäten. Da eHDA und LDA-II über VHDA hergestellt werden, ist ein solches Tempern nicht notwendig.

Anhang C

Stimulierte-Echo-Experimente an eHDA

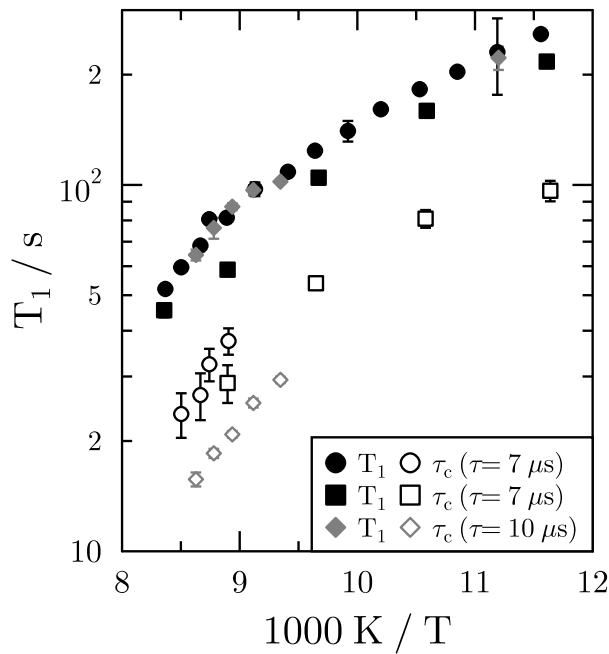


Abbildung C.1: T_1 und τ_c ($\tau = 7 \mu\text{s}, 10 \mu\text{s}$) als Funktion der inversen Temperatur.

Die Korrelationszeiten von eHDA (Abb. C.1), erhalten aus Stimulierten-Echo-Experimenten, unterscheiden sich, wie im LDA-II, nur gering von der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 . Die Restkorrelation der Stimulierten-Echo-Amplitude ist erst bei Temperaturen oberhalb von 115 K ungleich null. Fitresultate an Messungen bei tieferen Temperaturen sind deshalb fragwürdig.

Eine weitere Beobachtung ist, dass das Probenmaterial auf Grund der längeren

Messdauer bereits bei 118 K und nicht bei 123 K in den schnellen Temperaturscans (vgl. Abb. 5.5) ins LDA transformiert.

Literaturverzeichnis

- [1] A. Abragam, The Principles of Nuclear Magnetism, Clarendon Press, Oxford (1961)
- [2] O. Andersson, and H. Suga, Thermal conductivity of amorphous ices, Phys. Rev. B, **65**, 140201 (2002)
- [3] O. Andersson, Relaxation Time of Water's High-Density Amorphous Ice Phase, Phys. Rev. Lett., **95**, 205503 (2005)
- [4] O. Andersson, Dielectric Relaxation of Low-Density Amorphous Ice under Pressure, Phys. Rev. Lett., **98**, 57602 (2007)
- [5] O. Andersson, Dielectric relaxation of the amorphous ices, J. Phys.: Condens. Matter, **20**, 244115 (2008)
- [6] C. A. Angell, Formation of Glasses from Liquids and Biopolymers, Science, **267**, 1924 (1995)
- [7] C. A. Angell, Liquid Fragility and the Glass Transition in Water and Aqueous Solutions, Chem. Rev., **102**, 2627–2650 (2002)
- [8] C. A. Angell, Glass transition dynamics in water and other tetrahedral liquids: 'order-disorder' transitions versus 'normal' glass transitions, J. Phys.: Condens. Matter, **19**, 205112 (2007)
- [9] R. P. Auty, and R. H. Cole, Dielectric properties of ice and solid D₂O, J. Chem. Phys., **20**, 1309 (1952)
- [10] E. Bartsch, F. Fujara, B. Geil, M. Kiebel, W. Petry, W. Schnauss, H. Sillescu, and J. Wuttke, Signatures of the glass transition in a van der Waals liquid seen by neutrons and NMR, Physica A, **201**, 223 (1993)
- [11] M. C. Bellissent-Funel, L. Bosio, A. Hallbrucker, E. Mayer, and R. Sridi-Dorbez, X-ray and neutron scattering studies of the structure of hyperquenched glassy water, J. Phys. Chem., **97**, 1282 (1992)

- [12] K. Binder, W. Kob, *Glassy materials and disordered solids*, World Scientific, (2005)
- [13] D. T. Bowron, J. L. Finney, A. Hallbrucker, I. Kohl, T. Loerting, E. Mayer, and A. K. Soper, The local and intermediate range structures of the five amorphous ices at 80 K and ambient pressure: A Faber–Ziman and Bhatia–Thornton analysis, *J. Chem. Phys.*, **125**, 194502 (2006)
- [14] E. F. Burton and W. F. Oliver, The crystal structure of ice at low temperatures, *Proceedings of the Royal Society of London*, **A153**, 166 (1935)
- [15] P. G. Debenedetti, Supercooled and glassy water, *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, R1669–R1726 (2003)
- [16] R. M. Diehl, F. Fujara, and H. Sillescu, ^2H -NMR-Stimulated Echo Study of Ultraslow Reorientational Motion in Viscous Glycerol near Its Glass Transition Temperature, *Europhys. Lett.*, **13**, 257 (1990)
- [17] G. Diezemann, Dipolar interactions in deuteron spin systems. I. Spin diffusion, *J. Chem. Phys.*, **103**, 6368 (1995)
- [18] T. Dries, F. Fujara, M. Kiebel, E. Rössler, and H. Sillescu, ^2H -NMR study of the glass transition in supercooled ortho-terphenyl, *J. Chem. Phys.*, **88**, 2139 (1988)
- [19] A. Elarby-Aouizerat, J.-F. Jal, J. Dupuy, H. Schildberg, and P. Chieux, Comments on the ice Ic structure and Ic to Ih phase transformation mechanism: a neutron scattering investigation of ice precipitates in glassy LiCl.D₂O, *J. Phys. Colloques*, **48**, 465 (1987)
- [20] M. S. Elsaesser, K. Winkel, E. Mayer, and T. Loerting, Reversibility and isotope effect of the calorimetric glass \rightarrow liquid transition of low-density amorphous ice, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 708 (2010)
- [21] D. Engberg, L. Boerjesson, J. Swenson, L. M. Torell, W. S. Howells, A. Wannberg, The liquid-glass transition in a strong network glass former investigated by neutron scattering, *Europhys. Lett.*, **47**, 213 (1999)
- [22] J. L. Finney, A. Hallbrucker, I. Kohl, A. K. Soper, D. T. Bowron, Structures of High and Low Density Amorphous Ice by Neutron Diffraction, *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 225503 (2002)
- [23] J. L. Finney, D. T. Bowron, A. K. Soper, T. Loerting, E. Mayer, and A. Hallbrucker, Structure of a New Dense Amorphous Ice, *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 205503 (2002)

- [24] G. Fleischer and F. Fujara, NMR as a Generalized Incoherent Scattering Experiment, in 'NMR', Springer, Berlin, **30**, 159–207
- [25] B. Frick, D. Richter, Change of the vibrational dynamics near the glass transition in polyisobutylene: inelastic neutron scattering on a nonfragile polymer, *Phys. Rev. B*, **47**, 14795 (1993)
- [26] B. Frick, D. Richter, The microscopic basis of the glass transition in polymers from neutron scattering studies, *Science*, **267**, 1939 (1995)
- [27] F. Fujara, S. Wefing, and H. W. Spiess, Dynamics of Molecular Reorientations: Analogies between Quasielastic Neutron Scattering and Deuteron NMR Spin Alignment, *J. Chem. Phys.*, **84**, 4579–4584 (1986)
- [28] F. Fujara, W. Petry, Fast local motion around T_g in a molecular glass as observed by incoherent neutron scattering, *Europhys. Lett.*, **4**, 921 (1987)
- [29] F. Fujara, W. Petry, R. M. Diehl, W. Schnauss, H. Sillescu, Localized motion in supercooled glycerol as measured by H-NMR spin-lattice relaxation and incoherent neutron scattering, *Europhys. Lett.*, **14**, 563 (1991)
- [30] F. Fujara, B. Geil, H. Sillescu, and G. Fleischer, Translational and rotational diffusion in supercooled orthoterphenyl close to the glass transition, *Z. Phys. B.*, **88**, 195 (1992)
- [31] F. Fujara, Dynamic anomalies at the glass transition of organic van der Waals liquid, *J. Mol. Struct.*, **296**, 285 (1993)
- [32] A. Gädke, M. Rosenstihl, C. Schmitt, H. Stork, and N. Nestle, DAMARIS – A flexible and open software platform for NMR spectrometer control, *Diffusion Fundamentals*, **5**, 6.1 (2007)
- [33] C. Gainaru, H. Nelson, K. Amann-Winkel, P. H. Handle, M. Seidl, R. Böhmer, and T. Loerting, *Privates Gespräch*, submitted, (2012)
- [34] B. Geil, F. Fujara, and H. Sillescu, ^2H NMR Time Domain Analysis of Ultraslow Reorientations in Supercooled Liquids, *J. Magn. Reson.*, **130**, 18–26 (1998)
- [35] B. Geil, M. M. Koza, F. Fujara, H. Schober, and F. Natali, Absence of fast precursor dynamics of low-density amorphous ice around its hypothetical glass transition temperature, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 677–679 (2004)
- [36] B. Geil, T. M. Kirschgen, and F. Fujara, Mechanism of proton transport in hexagonal ice, *Phys. Rev. B*, **72**, 014304 (2005)
- [37] B. Geil, G. Diezemann, and R. Böhmer, Correlation of primary relaxations and high-frequency modes in supercooled liquids. I. Theoretical background of a nuclear magnetic resonance experiment, *Phys. Rev. E*, **74**, 041501 (2006)

- [38] N. Giovambattista, H. E. Stanley, and F. Sciortino, Relation between the High-Density Phase and the Very-High-Density Phase of Amorphous Solid Water, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 107803 (2005)
- [39] N. Giovambattista, H. E. Stanley, and F. Sciortino, Phase diagram of amorphous solid water: Low-density, high-density, and very-high-density amorphous ices, *Phys. Rev. E*, **72**, 031510 (2005)
- [40] W. Götze and L. Sjögren, Comments on the mode coupling theory for structural relaxation, *Chem. Phys.*, **212**, 47 (1996)
- [41] M. Guthrie, J. Urquidi, C. A. Tulk, C. J. Benmore, D. D. Klug, and J. Neuefeind, Direct structural measurements of relaxation processes during transformations in amorphous ice, *Phys. Rev. B*, **68**, 184110 (2003)
- [42] W. Hage, A. Hallbrucker, E. Mayer, and J. G. Johari, Crystallization kinetics of water below 150 K, *J. Chem. Phys.*, **100**, 2743 (1994)
- [43] W. Hage, A. Hallbrucker, E. Mayer, and J. G. Johari, Kinetics of crystallizing D₂O water near 150 K by Fourier transform infrared spectroscopy and a comparison with the corresponding calorimetric studies on H₂O water, *J. Chem. Phys.*, **103**, 545 (1995)
- [44] A. Hallbrucker, E. Mayer, and J. G. Johari, Glass-liquid Transition and the Enthalpy of Devitrification of Annealed Vapor-Deposited Amorphous Solid Water. A Comparison with Hyperquenched Glassy Water, *J. Chem. Phys.*, **93**, 4986 (1989)
- [45] A. Hallbrucker, E. Mayer, and J. G. Johari, Glass Transition in Pressure-Amorphized Hexagonal Ice. A Comparison with Amorphous Forms Made from the Vapor and Liquid, *J. Chem. Phys.*, **93**, 7751 (1989)
- [46] Y. P. Handa, O. Mishima, and E. Whalley, High-density amorphous ice. III. Thermal properties, *J. Chem. Phys.*, **84**, 2766 (1986)
- [47] Y. P. Handa, D. D. Klug, and E. Whalley, Phase transitions of ice V and VI, *Journal de Physique*, **48**, C1-435 (1987)
- [48] Y. P. Handa, D. D. King, and E. Whalley, Energies of the phases of ice at low temperature and pressure relative to ice Ih, *Can. J. Chem.*, **66**, 919 (1988)
- [49] T. C. Hansen, M. M. Koza, P. Lindner, and W. F. Kuhs, Formation and annealing of cubic ice: II. Kinetic study, *J. Phys.: Condens. Matter*, **20**, 285105 (2008)
- [50] R. J. Hemley, L. C. Chen, and H. K. Mao, New transformations between crystalline and amorphous ice, *Nature*, **338**, 638 (1989)

- [51] G. Hinze and H. Sillescu, ^2H nuclear magnetic resonance study of supercooled toluene: Slow and fast processes above and below the glass transition, *J. Chem. Phys.*, **104**, 314 (1996)
- [52] G. Hinze, G. Diezemann, and H. Sillescu, Deuteron spin diffusion and spin lattice relaxation in amorphous solids, *J. Chem. Phys.*, **104**, 430 (1996)
- [53] A. von Hippel, R. Mykolajewycz, A. H. Runk, and W. B. Westphal, Dielectric and Mechanical Response of Ice Ih Single Crystals and Its Interpretation, *J. Chem. Phys.*, **57**, 2560 (1972)
- [54] The Yellow Book, Insitute Laue Langevin, Grenoble, (1994)
- [55] G. P. Johari, A. Hallbrucker, and E. Mayer, The glass-liquid transition of hyperquenched water, *Nature*, **330**, 552 (1987)
- [56] G. P. Johari, Phase transition and entropy of amorphous ices, *J. Chem. Phys.*, **102**, 6224 (1995)
- [57] G. P. Johari, A. Hallbrucker, and E. Mayer, Two Calorimetrically Distinct States of Liquid Water Below 150 Kelvin, *Science*, **273**, 90 (1996)
- [58] G. P. Johari and O. Andersson, Water's polyamorphic transitions and amorphization of ice under pressure, *J. Chem. Phys.*, **120**, 6207 (2004)
- [59] G. P. Johari and O. Andersson, Vibrational and relaxational properties of crystalline and amorphous ices, *Thermochim. Acta*, **461**, 14–43 (2007)
- [60] H. Kanno, K. Tomikawa, O. Mishima, Raman Spectra of low- and high-density amorphous ice, *Chem. Phys. Lett.*, **293**, 412 (1998)
- [61] S. Kawada, Dielectric anisotropy in ice Ih, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **44**, 1881 (1978)
- [62] S. Kawada, Dielectric properties of heavy ice Ih (D_2O ice), *J. Phys. Soc. Jpn.*, **47**, 1850 (1979)
- [63] S. Klotz, Th. Strässle, R. J. Nelmes, J. S. Loveday, G. Hamel, G. Rousse, B. Canany, J. C. Chervin, and A. M. Saitta, Nature of the Polyamorphic Transition in Ice under Pressure, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 025506 (2005)
- [64] D. D. Klug, C. A. Tulk, and E. C. Svensson, Dynamics and Structural Details of Amorphous Phases of Ice Determined by Incoherent Inelastic Neutron Scattering, *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 2584 (1999)
- [65] D. D. Klug, Dense ice in detail, *Nature*, **420**, 749 (2002)

- [66] I. Kohl, L. Bachmann, A. Hallbrucker, E. Mayer, and T. Loerting, Liquid-like relaxation in hyperquenched water at ≤ 140 K, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**, 3210 (2005)
- [67] M. M. Koza, H. Schober, A. Tölle, F. Fujara, and T. Hansen, Formation of ice XII at different conditions, *Nature*, **397**, 660 (1999)
- [68] M. M. Koza, H. Schober, T. Hansen, A. Tölle, and F. Fujara, Ice XII in Its Second Regime of Metastability, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 4112 (2000)
- [69] M. M. Koza, Studium der statischen und dynamischen Eigenschaften amorpher und kristalliner Wasserphasen und ihrer Umwandlungskinetik, Dissertation, Technische Universität Darmstadt (2001)
- [70] M. M. Koza, H. Schober, H. E. Fischer, T. Hansen, and F. Fujara, Kinetics of the high- to low-density amorphous water transition, *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, 321 (2003)
- [71] M. M. Koza, H. Schober, B. Geil, M. Lorenzen, and H. Requardt, Crystalline inelastic response of high-density amorphous ice, *Phys. Rev. B*, **69**, 024204 (2004)
- [72] M. M. Koza, B. Geil, K. Winkel, C. Köhler, F. Czeschka, M. Scheuermann, H. Schober, and T. Hansen, Nature of Amorphous Polymorphism of Water, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 125506 (2005)
- [73] M. M. Koza, B. Geil, H. Schober, and F. Natali, Absence of molecular mobility on nano-second time scales in amorphous ices., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**, 1423 (2005)
- [74] M. M. Koza, T. Hansen, R. P. May, and H. Schober, Link between the diversity, heterogeneity and kinetic properties of amorphous ice structures, *J. Non-Cryst. Solids*, **352**, 4988–4993 (2006)
- [75] M. M. Koza, R. P. May, and H. Schober, On the heterogeneous character of water's amorphous polymorphism, *J. Appl. Cryst.*, **40**, s517–s521 (2007)
- [76] W. F. Kuhs, D. V. Bliss, and J. L. Finney, High-resolution neutron powder diffraction study of ice Ic, *J. Phys. Colloques*, **48**, 631 (1987)
- [77] D. Richard, M. Ferrand, G. J. Kearly, Lamp, provided by the ILL, www.ill.eu
- [78] M. H. Levitt, Spin dynamics: basics of nuclear magnetic resonance, John Wiley & Sons Ltd, Chichester (2001)
- [79] T. Loerting, C. Salzmann, I. Kohl, E. Mayer, and A. Hallbrucker, A second distinct structural 'state' of high-density amorphous ice at 77 K and 1 bar, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 5355 (2001)

- [80] T. Loerting and N. Giovambattista, Amorphous ices: experiments and numerical simulations, *J. Phys.: Condens. Matter*, **18**, R919–R977 (2006)
- [81] T. Loerting, W. Schustereder, K. Winkel, C. G. Salzmann, I. Kohl, and E. Mayer, Amorphous Ice: Stepwise Formation of Very–High–Density Amorphous Ice from Low–Density Amorphous Ice at 125 K, *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 025702 (2006)
- [82] T. Loerting, K. Winkel, M. Seidl, M. Bauer, c. Mitterdorfer, P. H. Handle, C. G. Salzmann, E. Mayer, J. L. Finney, and D. T. Bowron, How many amorphous ices are there?, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 8783 (2011)
- [83] E. Mayer, New method for vitrifying water and other liquids by rapid cooling of their aerosols, *J. Appl. Phys.*, **58**, 663 (1985)
- [84] G. G. Malenkov, E. A. Zheligovskaya, A. A. Averkiev, I. Natkaniec, L. S. Smirnov, L. Bobrowicz–Sarga, and S. I. Bragin, Dynamics of hydrogen–bonded water networks under high pressure: neutron scattering and computer simulation, *High Pressure Research*, **17**, 273 (2000)
- [85] O. Mishima, L. D. Calvert, and E. Whalley, ‘Melting ice’ I at 77 K and 10 kbar: a new method of making amorphous solids, *Nature*, **310**, 393 (1984)
- [86] O. Mishima, L. D. Calvert, and E. Whalley, An apparently first–order transition between two amorphous phases of ice induced by pressure, *Nature*, **314**, 76 (1985)
- [87] O. Mishima, Reversible first–order transition between two H_2O amorphs at ≈ 0.2 GPa and ≈ 135 K, *J. Chem. Phys.*, **100**, 5910 (1994)
- [88] O. Mishima, Relationship between melting and amorphization of ice, *Nature*, **384**, 546 (1996)
- [89] O. Mishima and H. E. Stanley, The relationship between liquid, supercooled and glassy water, *Nature*, **396**, 329 (1998)
- [90] R. J. Nelmes, J. S. Loveday, T. Strässle, C. L. Bull, M. Guthrie, G. Hamel, and S. Klotz, Annealed high–density amorphous ice under pressure, *Nat. Phys.*, **2**, 414 (2006)
- [91] V. F. Petrenko and R. W. Whitworth, *Physics of Ice*, Oxford University Press, Oxford (1999)
- [92] P. H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann, and H. E. Stanley, Phase behaviour of metastable water, *Nature*, **360**, 324 (1992)
- [93] D. Richter, B. Frick, B. Farago, *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 2465 (1988)

- [94] J. A. Ripmeester, C. I. Ratcliffe, and D. D. Klug, A ^1H and ^2H nuclear magnetic resonance study of amorphous ices at 77 K, *J. Chem. Phys.*, **96**, 8503 (1992)
- [95] G. Ruocco, F. Sette, The high-frequency dynamics of liquid water, *J. Phys.: Condens. Matter*, **11**, R259-R293 (1999)
- [96] C. G. Salzmann, I. Kohl, T. Loerting, E. Mayer, and A. Hallbrucker, The Raman Spectrum of Ice XII and Its Relation to that of a New "High-Pressure Phase of H_2O Ice", *J. Phys. Chem. B*, **106**, 1 (2002)
- [97] C. G. Salzmann, I. Kohl, T. Loerting, E. Mayer, and A. Hallbrucker, The low-temperature dynamics of recovered ice XII as studied by differential scanning calorimetry: a comparison with ice V, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 3507 (2003)
- [98] C. G. Salzmann, P. G. Radaelli, A. Hallbrucker, E. Mayer, and J. L. Finney, The Preparation and Structures of Hydrogen Ordered Phases of Ice, *Science*, **311**, 1758 (2006)
- [99] C. G. Salzmann, T. Loerting, S. Klotz, P. W. Mirwald, A. Hallbrucker, and E. Mayer, Isobaric annealing of high-density amorphous ice between 0.3 and 1.9 GPa: *in situ* density values and structural changes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 386 (2006)
- [100] C. G. Salzmann, P. G. Radaelli, J. L. Finney, and E. Mayer, A calorimetric study on the low temperature dynamics of doped ice V and its reversible phase transition to hydrogen ordered ice XIII, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 6313 (2008)
- [101] C. G. Salzmann, P. G. Radaelli, B. Slater, and J. L. Finney, The polymorphism of ice: five unresolved questions, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 18648 (2011)
- [102] C. Schaefer, J. Leisen, and H. W. Spiess, Experimental Aspects of Multidimensional exchange Solid-State NMR, *J. Magn. Res.*, **115**, 60 (1994)
- [103] M. Scheuermann, B. Geil, K. Winkel, and F. Fujara, Deuteron spin lattice relaxation in amorphous ices, *J. Chem. Phys.*, **124**, 224503 (2006)
- [104] M. Scheuermann, ^2H -NMR- Untersuchungen an amorphen und kristallinen Hochdruckeisphasen, Dissertation, Technische Universität Darmstadt (2008)
- [105] M. Scheuermann, B. Geil, F. Löw, and F. Fujara, Deuteron spectra, spin-lattice relaxation and stimulated echoes in ice II, *J. Chem. Phys.*, **130**, 24506 (2009)
- [106] K. Schmidt-Rohr and H. W. Spiess, Multidimensional Solid-State NMR and Polymers, Academic Press, London (1994)

- [107] C. Schmidt, B. Blümich, and H. W. Spiess, Deuteron Two-Dimensional Exchange NMR in Solids, *J. Magn. Res.*, **79**, 269 (1988)
- [108] W. Schnauss, F. Fujara, K. Hartmann, and H. Sillescu, Nonexponential ^2H Spin–Lattice Relaxation as a Signature of the Glassy State, *Chem. Phys. Lett.*, **166**, 381 (1990)
- [109] W. Schnauss, ^2H NMR Relaxationsuntersuchungen an niedermolekularen organischen Glasbildnern im viskosen Bereich und im Glas, Dissertation, Universität Mainz (1991)
- [110] W. Schnauss, F. Fujara, and H. Sillescu, The molecular dynamics around the glass transition and in the glassy state of molecular organic systems: A ^2H –nuclear magnetic resonance (NMR) study, *J. Chem. Phys.*, **97**, 1378 (1992)
- [111] H. Schober, M. M. Koza, A. Tölle, C. Masciovecchio, F. Sette, and F. Fujara, Crystal–like High Frequency Phonons in the Amorphous Phases of Solid Water, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 4100 (2000)
- [112] V. F. Sears, Neutron scattering length and cross section, *Neutron News*, **3**, 26 (1992)
- [113] M. Seidl, M. Elsaesser, K. Winkel, G. Zifferer, E. Mayer, and T. Loerting, Volumetric study with a glass-to-liquid transition in amorphous ices under pressure, *Phys. Rev. B*, **83**, 100201 (2011)
- [114] H. W. Spiess, Deuteron spinalignment: A probe for studying ultraslow motions in solids and solid polymers, *J. Chem. Phys.*, **72**, 6755 (1980)
- [115] H. W. Spiess, H. Sillescu, Solid Echoes in the Slow-Motion Region, *J. Magn. Res.*, **42**, 381 (1981)
- [116] H. E. Stanley, S. V. Buldyrev, M. Canpolat, O. Mishima, M. R. Sadr–Lahijany, A. Scala, and F. W. Starr, The puzzling behavior of water at very low temperature, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 1551–1558 (2000)
- [117] J. S. Tse, D. D. Klug, C. A. Tulk, I. Swainson, E. C. Svensson, C.-K. Loong, V. Shpakov, V. R. Belosludov, R. V. Belosludov, Y. Kawazoe, The mechanisms for pressure-induced amorphization of ice Ih, *Nature*, **400**, 647 (1999)
- [118] J. S. Tse, D. D. Klug, M. Guthrie, C. A. Tulk, C. J. Benmore, and J. Urquidi, Investigation of the intermediate– and high–density forms of amorphous ice by molecular dynamics calculations and diffraction experiments, *Phys. Rev. B*, **71**, 214107 (2005)

- [119] C. A. Tulk, C. J. Benmore, J. Urquidi, D. D. Klug, J. Neuefeind, B. Tomberli, and P. A. Egelstaff, Structural Studies of Several Distinct Metastable Forms of Amorphous Ice, *Science*, **297**, 1320 (2002)
- [120] K. Winkel, M. S. Elsaesser, E. Mayer, and T. Loerting, Water polyamorphism: Reversibility and (dis)continuity, *J. Chem. Phys.*, **128**, 044510 (2008)
- [121] K. Winkel, M. Bauer, E. Mayer, M. Seidl, M. S. Elsaesser, and T. Loerting, Structural transitions in amorphous H₂O and D₂O: the effect of temperature, *J. Phys.: Condens. Matter*, **20**, 494212 (2008)
- [122] K. Winkel, D. T. Bowron, T. Loerting, E. Mayer, and J. L. Finney, Relaxation effects in low density amorphous ice: Two distinct structural states observed by neutron diffraction, *J. Chem. Phys.*, **130**, 204502 (2009)
- [123] K. Winkel, Study of Amorphous-Amorphous Transitions in Water, Dissertation, Universität Innsbruck (2009)
- [124] K. Winkel, E. Mayer, and T. Loerting, Equilibrated High-Density Amorphous Ice and Its First-Order Transition to the Low-Density Form, *J. Phys. Chem. B*, **115**, 14141 (2011)
- [125] R. J. Wittebort, M. G. Usha, D. J. Ruben, D. E. Wemmer, and A. Pines, Observation of Molecular Reorientation in Ice by Proton and Deuterium Resonance, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 5668 (1988)

Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe. Bisher habe ich noch keinen Promotionsversuch unternommen.

Danksagung

Herzlichst bedanken möchte ich mich bei

Dr. Katrin Amann-Winkel für die Herstellung der Proben und deren Transport nach Darmstadt. Nur durch sie kam das Projekt überhaupt ins Rollen und führte zu einer tollen Kooperation mit gemeinsamer Messzeit am ILL, zahlreichen Diskussionen und dem Odenwaldtreffen.

Prof. Dr. Franz Fujara für die viele Freiheit bei der Durchführung der Arbeit, zahlreiche Diskussionen über wissenschaftliche wie private Themen, dass er mein Zögern beim Veröffentlichen ausgehalten und sogar selbst Experimente durchgeführt hat.

Prof. Dr. Burkhard Geil, der eigentlich erst froh war, nichts mehr mit amorphem Eis zu tun zu haben, sich dann aber doch von den gut charakterisierten Proben aus Innsbruck überzeugen ließ und durch sein Wirken als Advocatus Diaboli die Interpretation wieder auf den richtigen Weg zurückführte.

Dr. Marco Scheuermann für die Einführung in die Probenpräparation und in experimentelle Aspekte der NMR, sowie die gemeinsame Zeit im Eisprojekt verbunden mit vielen Diskussionen.

den Bachelorstudenten im Eisprojekt, mit denen ich viele Experimente durchführen, viel diskutieren und gemeinsam lernen konnte.

Dr. Alexei Privalov und Dr. Markus Rosenstihl für die vielen Tipps und Ideen, wenn mal wieder an Hard- und Software des Spektrometers „gebaschtelt“ werden musste.

Herrn Plößer, Herrn Fischer und Herrn Rutscher für die helfenden Hände im Labor, insbesondere bei der Stickstoffversorgung, alles rund um die Röntgenanlage, und praktischen Ideen zur Lösung von Problemen beim Spektrometer und bei der Probenherstellung.

allen ehemaligen und derzeitigen Mitgliedern der Arbeitsgruppen Fujara und Vogel für viele Diskussionen, Kaffeeversorgung und eine tolle Atmosphäre.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Frau und meinen Eltern für ihr Vertrauen und ihre langjährige Unterstützung.